ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК СССР

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

4

ИЮЛЬ - АВГУСТ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА · 1953

Адрес редакции: Москва, Б. Калужская, 31
Отделение химических наук



АКАДЕМИК
ИЛЬЯ ВАСИЛЬЕВИЧ ГРЕБЕНЩИКОВ

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 4

ПАМЯТИ АКАДЕМИКА ИЛЬИ ВАСИЛЬЕВИЧА ГРЕБЕНЩИКОВА

8 февраля 1953 г. скончался выдающийся ученый нашей страны, дважды лауреат Сталинской премии, депутат Верховного Совета СССР, член Президиума АН СССР, академик Илья Васильевич Гребенщиков.

С именем акад. И. В. Гребенщикова связано развитие химии кремния и физической химии силикатов в Советском Союзе, организация научно-исследовательских институтов и создание одной из важнейших отраслей приборостроения — первоклассной отечественной оптико-механической промышленности. Имя Ильи Васильевича хорошо известно среди ученых и среди широкого круга работников промышленности: инженеров, техников и рабочих.

И. В. Гребенщиков родился 24(12) июня 1887 г. в Петербурге в семье врача. В 1905 г. он поступил в Петербургский университет на физико-математический факультет. Склонность к научным исследованиям проявилась у Ильи Васильевича уже в студенческие годы. Поступив еще до окончания университета (в 1909 г.) лаборантом в Центральную химическую лабораторию Охтенского порохового завода, Илья Васильевич выполнил в течение трех лет несколько самостоятельных исследований. В 1910 г. Илья Васильевич блестяще окончил Петербургский университет с дипломом I степени, специализировавшись в области физической химии.

С 1912 по 1914 г. И. В. Гребенщиков работал помощником пробирера Монетного двора и помощником заведующего Лабораторией разделения золота и серебра. С того же времени началась его и педагогическая деятельность в Петербургском электротехническом институте (с 1912 по 1932 г.), где он вначале состоял преподавателем, а затем и профессором кафедр физической химии и теоретической электрохимии.

Идеи физико-химического анализа, разработанные Н. С. Курнаковым легли в основу первых работ Ильи Васильевича и в дальнейшем, в значительной степени определили его научные интересы.

Будучи еще работником завода и студентом университета, И. В. Гребенщиков, совместно с профессором Электротехнического института Н. А. Пушиным, начал обстоятельные исследования в области термического анализа бинарных смесей, которые успешно были им закончены в Электротехническом институте (1913 г.). Эти исследования позволили установить свойства эвтектических точек и разработать оригинальный пирометрический метод определения фазовых переходов при высоких давлениях, который в дальнейших исследованиях Илья Васильевич применил для изучения адиабатического сжатия и расширения ряда жидкостей. Так, например, для воды до температуры 54°, в противоположность другим жидкостям, было установлено увеличение адиабатического эффекта. Наблюдаемые явления И. В. связал с фазовым переходом льда III в лед V и высказал предположение о том, что различным модификациям воды в кристаллическом состоянии соответствуют различные степени ассоциации в жидкой воде. Здесь сказалась характерная для Ильи Васильевича большая интуиция в научных вопросах, которая в дальнейшем неоднократно помогала ему разрешать сложнейшие задачи.

С 1915 г. Илья Васильевич связывает свою научную деятельность с решением важнейшей в то время для России задачей — организацией производства отечественного оптического стекла. Уже с самого начала первой мировой войны в России ощущался острый недостаток оптических приборов, которые не могли изготовляться из-за отсутствия оптического стекла. На фарфоровом заводе в Петрограде (в 1915 г.) началась подготовка производства оптического стекла. Для непосредственного руководства работами по плавке стекла был приглашен И. В. Гребенщиков, тогда еще молодой исследователь, но уже зарекомендовавший себя как талантливый экспериментатор. С присущей ему энергией Илья Васильевич горячо взялся за новое дело, которое благодаря его трудам получило в Советском Союзе столь мощное развитие.

Отечественное производство было быстро налажено и в период 1916—1917 гг. выпущено 8 тонн стекла, которое по своему качеству еще не могло удовлетворять всем предъявляемым требованиям. В силу целого ряда причин завод в 1920 г. был законсервирован, а дальнейшие исследования в этой области развивались во вновь открытом научно-исследовательском институте, в организации которого принимали участие виднейшие ученые Д. С. Рождественский, И. В. Гребенщиков, А. И. Тудоровский и др. Илья Васильевич придавал большое значение оснащенности лаборатории хорошим оборудованием и приборами. С этой целью он предпринял в 1922 г. поездку в Германию, где закупил крупные партии лабораторного оборудования, а также приобрел запас сырых материалов для оптического стекловарения.

Сплотив вокруг себя группу молодых научных работников, Илья Васильевич развернул громадную работу по изучению влияния состава стекол на их свойства и изучению природы стекла и процесса стеклообразования.

Илья Васильевич не терпел казенного отношения к делу, был чрезвычайно требователен к себе и своим подчиненным. Характерным для него являлся метод руководства, который заключался в предоставлении сотрудникам самостоятельности и инициативы в работе, в отсутствие мелкой опеки над ними. Это не исключало, однако, того, что Илья Васильевич по существу являлся руководителем и вдохновителем проводимых в его лабораториях работ, направляя и обогащая их своими идеями. Таким образом был создан сплоченный, целеустремленный коллектив научных работников со своими традициями, послуживший основанием для развития в дальнейшем школы академика И. В. Гребенщикова. Из этой школы вышли впоследствии многие крупные специалисты в области химии и технологии стекла.

Илья Васильевич также непосредственно занимался и подготовкой кадров не только в электротехническом институте, как об этом упоминалось выше, но и в ряде других вузов, где читал отдельные курсы лекций — по физической химии в Политехническом институте (1922 г.), по электрохимии — в Ленинградском технологическом институте (1931—1932 гг.), а также цикл лекций по технологии оптического стекла — студентам физического факультета университета (1923—1927 гг.).

В конце 1923 г. вновь начал работать завод оптического стекла, на котором Илья Васильевич, будучи консультантом, создал прекрасно оборудованные лаборатории, методически руководил планами работ заводских лабораторий, подготавливал для них кадры. Основное же в его работе на заводе заключалось в налаживании самого технологического процесса. В этом направлении тесно переплеталась работа сотрудников завода и химических лабораторий, руководимых И. В. Гребенщиковым. Тем самым уже тогда была заложена И. В. тесная связь науки с промышленностью.

Старый метод варки оптического стекла позволял выпускать стекло недостаточно высокого качества. Бичом являлась так называемая

«мошка» — мелкие пузырьки, сосредоточенные в стекломассе. Илья Васильевич вместе с Н. Н. Качаловым включились на борьбу с этим браком.

Летом 1925 г. Н. Н. Качаловым, И. В. Гребенщиковым и Д. С. Рождественским было решено отказаться от старого способа варки и заменить его вновь разрабоанным, скоростным способом, в результате чего качество стекла резко повысилось, а длительность процесса сократилась в три раза. В 1927 г. импорт оптического стекла в СССР был уже полностью прекращен.

В годы сталинских пятилеток, когда перед промышленностью встала необходимость реконструкции и усовершенствования технологических процессов, возник ряд вопросов, требующих углубленного изучения. Огромная научная эрудиция и интуиция И. В. Гребенщикова, смелость мысли позволяли ему не только успешно решать текущие основные вопросы, но также и расширять их далеко за пределы интересов стекловарения. Проводившиеся им работы в процессе развития приобретали принципиальный научный характер и имели значение не только для изучения химии стекла, но и ряда других химических процессов.

И. В. Гребенщиков много работал над изучением гетерогенных равновесий и физико-химическим анализом силикатных систем. В этой области одной из первых работ явилась работа Ильи Васильевича по изучению диаграммы равновесия метакремнекислого натрия с кремнеземом. Ильей Васильевичем с сотрудниками была затем изучена диаграмма состояния важнейшей для оптического стекловарения системы Na_2O — PbO — SiO_2. В этой системе было установлено образование нескольких тройных соединений, сильно диссоциирующих в расплаве. Авторы подробно охарактеризовали выделяющиеся кристаллические фазы, разработав «фазовый» метод исследования кристаллизации. Одновременно в течение ряда лет И. В. Гребенщиковым и его школой обстоятельно изучались также разнообразные свойства этой системы: вязкость, электропроводность, поверхностное натяжение, плотность, оптические свойства, температура спекания, термохимические свойства, химическая устойчивость, диэлектрические потери; при этом был разработан ряд новых, точных методов. Широко применялись также рентгеновские исследования. Позднее была исследована И. В. еще и другая система — натриево-боросиликатная, имеющая особое значение в ряду работ, проведенных под его руководством. Ильей Васильевичем и его ближайшими помощниками бы проведен большой цикл исследований, направленных на разработку теоретических основ процессов стеклообразования: выяснение влияния различных факторов на скорость стеклообразования, разработка методов получения оптически однородных стекол, установление природы пузырей в стекле и способов борьбы с пузыристостью и т. д.

Центральное место в научных исследованиях И. В. Гребенщикова занимают его классические работы по изучению поверхностных свойств стекла, имевшие большое значение для развития химии силикатов и послужившие основанием для разработки ряда новых технологических процессов.

Еще в ранних его работах была установлена причина высокой химической устойчивости силикатных стекол к воде и растворам кислот, которая кроется в защитном действии образующейся на поверхности стекол пленки коллоидной кремневой кислоты толщиной 10—60 Å. На основании огромного экспериментального опыта Илья Васильевич позже развивает и дополняет эти представления, придя к выводу о наличии в стеклах кремнеземистого скелета, который вместе с образующимся кремнекислым гелем составляет защитный слой — пленку. Поверхностный слой регулирует дальнейший ход разрушения стекла и определяет ряд его свойств. Под руководством И. В. Гребенщикова были разработаны новые методы определения толщины пленки, из которых особо нужно отметить метод, основанный на измерении эллиптической поляризации отраженного света. Такое направление исследований оказалось чрезвычайно плодотворным и сыграло большую

роль в установлении механизма химического разрушения силикатов, в разработке теории стеклянного электрода, в изучении и усовершенствовании процессов шлифовки и полировки стекла, процессов серебрения, методов обработки оптических деталей, просветления оптики и т. д.

Представления Ильи Васильевича о механизме химического разрушения силикатных стекол были перенесены и на природные силикатные минералы. В этом направлении И. В. было проведено несколько экспериментальных работ, подтвердивших его взгляды. Исследования по изучению поверхностных свойств стекла послужили толчком для пересмотра сущности процесса полировки металлов.

В противоположность зарубежным исследователям Илья Васильевич рассматривал процесс полировки металлов как процесс образования и удаления окисных или других соединений, образующихся на поверхности металлов под влиянием окружающей среды. На базе своих представлений им был создан принципиально новый метод обработки поверхности металлов, который оказался весьма эффективным. Скорость обработки деталей увеличилась почти в 15 раз. И. В. разработал новые полирующие материалы, получившие широкую известность. Под его руководством по этому вопросу были выпущены практические руководства для инженеров и техников. Химический метод обработки поверхности металлов чрезвычайно простой, не требующий больших навыков, широко распространился в промышленности.

И. В. Гребенщиков как выдающийся ученый в 1932 г. был избран в действительные члены Академии наук СССР. Будучи академиком, Илья Васильевич продолжает свою научную деятельность в области химии стекла и еще больше расширяет связи с промышленностью. За успешное выполнение правительственных заданий в 1939 г. Илья Васильевич был награжден орденом Трудового Красного Знамени.

Примерно к этому периоду относится открытие И. В. Гребенщиковым нового типа стекол, так называемых микропористых, исследование которых явилось выдающимся вкладом в науку, в части установления природы стеклообразного состояния. Эти стекла, относящиеся к боросиликатным, характеризуются способностью сохранять геометрическую форму, твердость и прозрачность при выщелачивании из них растворами кислот до 25% составных частей. Ильем Васильевичем и его сотрудниками было предпринято изучение многочисленных свойств пористых стекол, а также их микроструктуры при помощи разнообразных химических и физических методов. Высокая адсорбционная способность этих стекол определила их практическое применение. Огромное значение Илья Васильевич придавал исследованиям в области натриево-боросиликатных стекол и до последних дней своей жизни ими занимался.

Деятельность И. В. Гребенщикова в Академии наук протекала по двум направлениям: научно-организационной и научно-исследовательской. В 1932 г. он был академиком-секретарем Технической группы Отделения математических и естественных наук. В 1936 г. с организацией Отделения технических наук И. В. был избран заместителем академика-секретаря и председателем группы технической химии и металлургии. В 1938 г. в системе Академии наук организовалось химическое отделение. Илья Васильевич сразу вошел в состав Бюро отделения и принимал деятельное участие в его работе до конца своей жизни. В связи с болезнью, а затем и смертью академика Н. С. Курнакова, Илья Васильевич некоторое время исполнял обязанности директора Института общей и неорганической химии АН СССР. Вскоре после избрания Ильи Васильевича академиком он организовал небольшую лабораторию химии силикатов в системе Академии наук, которая входила с 1938 г. в состав Института общей и неорганической химии АН СССР.

Ряд работ, проведенных под руководством Ильи Васильевича, впервые был начат в лаборатории химии силикатов: разработка методов синтеза

кремнеорганических соединений, исследования электропроводности стекол, синтез силикатов из водных растворов, применение метода комбинационного рассеяния света к изучению структуры силикатных стекол, рентгеноструктурные исследования гелей кремневой кислоты и др. Большая часть этих исследований вошла в тематику организованного позднее Института химии силикатов.

В 1939 г. Илья Васильевич переключает работу Лаборатории химии силикатов целиком на изучение физико-химических свойств глазурей высоковольтных изоляторов. Эта работа являлась тогда чрезвычайно актуальной. Глазури—это те же «глухие» стекла, но специфические. Прежде всего это многокомпонентные малощелочные алюмосиликатные системы, да притом еще гетерогенные, так как глазури содержат до 15% кристаллических включений; в силу этого исследование их свойств потребовало разработки особых методов. Благодаря научному направлению этих исследований усилиями Ильи Васильевича и его сотрудников поставленная задача была успешно разрешена. Применив разработанные прецизионные методики, небольшой коллектив лаборатории смог охарактеризовать свойства глазурей, определяющие поведение их в условиях производства и эксплуатации.

Великая Отечественная война прервала исследования в области глазурей. С первых дней войны Илья Васильевич переключает работу лаборатории химии силикатов на укрепление обороноспособности нашей Родины. Сам И. В. принимает большое участие в организации новых предприятий и налаживании перебазировавшейся на Восток промышленности.

В 1942 г. академик И. В. Гребенщиков был награжден орденом Красной Звезды и за научные работы, имеющие большое оборонное значение, в том же году ему была присуждена Сталинская премия. В 1943 г. И. В. был удостоен высокой правительственной награды — ордена Ленина. В связи с 220-летием Академии наук СССР в 1945 г. за выдающиеся заслуги в развитии науки и техники Илья Васильевич был награжден орденом Отечественной войны I степени.

В четвертом пятилетнем плане перед силикатной промышленностью были поставлены новые задачи, требующие расширения производства и улучшения качества строительных материалов (стекла, цемента, фарфора, строительной керамики и т. д.) на базе разработки более совершенных технологических процессов, изыскания новых материалов. Возникла потребность в создании в системе Академии наук СССР научно-исследовательского института по химии кремния. Илья Васильевич считал, что всестороннее изучение кремния важно не только потому, что соединения его чрезвычайно распространены в земной коре и широко применяются в технике, но еще и потому, что такие исследования позволят найти совершенно новые материалы с ценными свойствами.

Сразу же после окончания войны Илья Васильевич начинает вести подготовку организации нового института. Эта подготовка шла, с одной стороны, по линии расширения деятельности лаборатории химии силикатов, чему оказал большое содействие в то время Институт общей и неорганической химии АН СССР им. Н. С. Курнакова.

В течение 1946—1947 гг. увеличились штаты лаборатории и расширилась ее тематика. Илья Васильевич ставит ряд работ, вытекавших из прежних исследований в области глазурей: изучение реакции в твердом состоянии на основе системы $MgO—Al_2O_3—SiO_2$, исследование взаимодействия природных алюмосиликатных минералов с водными растворами, изучение поверхностного натяжения силикатных расплавов и т. д.

С другой стороны, подготовка к созданию института шла по линии всестороннего обсуждения его профиля. По этому вопросу Илья Васильевич устраивал в Москве и Ленинграде неоднократные совещания со специалистами. Илья Васильевич представлял себе создание такого научно-исследовательского учреждения, задачей которого являлось бы изучение

основных общих вопросов химии кремния и его соединений, а также аналогов кремния, с применением всесторонних комплексных методов исследования. Сфера деятельности института не должна была ограничиться изучением только силикатов, хотя последние должны были занять в нем центральное место. «Не следует опасаться,— говорил Илья Васильевич,— что при такой постановке возникнет опасность отрыва от насущных нужд народного хозяйства. Наоборот, при изучении всесторонних свойств кремния как химического элемента создаются предпосылки для получения новых материалов с новыми свойствами». В соответствии с этим им была разработана структура института с делением на лаборатории не по отраслевому признаку: были предусмотрены лаборатории химическая, физико-химическая, аналитическая, физическая и другие им подобные, а не лаборатории стекла, керамики, цемента и т. д.

Представленные акад. И. В. Гребенщиковым проекты профиля и структуры института были приняты, и постановлением Совета министров от 31 декабря 1947 г. был открыт в Ленинграде Институт химии силикатов Академии наук СССР, а академик И. В. Гребенщиков был избран его директором.

Главной задачей Илья Васильевич считал выращивание кадров института, и этому он уделял огромное внимание. Наряду с опытными специалистами в институт привлекалось много молодежи, с которой Илья Васильевич любил и умел работать. Строгий, требовательный руководитель, он одновременно являлся хорошим товарищем, чему способствовало знание людей и интерес к ним, большая чуткость и простота обращения его с людьми. С первых же дней существования института он организовал научный семинар, которому придавал большое значение как средству, сплачивающему коллектив и воспитывающему молодежь. Глубокое уважение и любовь, которые завоевал Илья Васильевич в институте, выразились в быстром восприятии всем коллективом его лучших традиций.

В 1947 г. Илье Васильевичу исполнилось 60 лет. Общественность страны очень тепло отметила его шестидесятилетие, а правительство наградило его вторым орденом Ленина. С радостью встретили сотрудники института присуждение Илье Васильевичу в 1952 г. премии имени И. В. Сталина.

В 1950 г. И. В. Гребенщиков был избран депутатом Верховного Совета Союза ССР от трудящихся Московского избирательного округа Ленинграда. Илья Васильевич обладал основными качествами, необходимыми для депутата; а именно государственным подходом к вопросам, принципиальностью, что, наряду с большой отзывчивостью, характеризовало его деятельность как депутата. До последних дней своих он служил народу, вникая во все нужды обращавшихся к нему избирателей.

Илья Васильевич Гребенщиков прожил большую яркую жизнь. Он горячо любил Родину и отдал все свои силы делу служения ей. С образом Ильи Васильевича связано представление о самобытной, мощной личности, которое создавалось гармоническим сочетанием в нем большого, живого, оригинального ума с талантливой волевой натурой.

Память о выдающемся ученом, отзывчивом, чутком человеке, требовательном учителе и близком друге останется навсегда в сердцах его товарищей по работе, учеников и всех, когда-либо соприкасавшихся с ним.

С. К. Дуброво

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 4

Г. И. ФЕКЛИСОВ

ПРИМЕНЕНИЕ ЛИТИЙАЛЮМИНИЙГИДРИДА ДЛЯ МИКРОСИНТЕЗОВ С МЕЧЕНЫМ УГЛЕРОДОМ

Для проведения исследований с применением радиоактивных изотопов в большинстве случаев необходимо прежде всего приготовить чистое вещество, в молекулах которого содержатся радиоактивные атомы. В ряде работ, проводимых с мечеными атомами, достаточно иметь несколько миллиграммов вещества с высокой радиоактивностью. Препаративную химию всегда интересовал вопрос приготовления соединений в микроколичествах.

При проведении микросинтеза соединений, содержащих радиоактивные атомы, литийалюминийгидрид может оказать неоценимую услугу, благодаря своим ценным восстановительным свойствам. Литийалюминийгидрид начинает широко применяться в качестве восстановителя в синтетической химии [1]. Молекула литийалюминийгидрида содержит относительно много водорода, что обеспечивает эффективное восстановление при сравнительно малом расходе реагента.

Большинство реакций восстановления при помощи литийалюминийгидрида протекает с хорошим выходом при комнатной температуре и не дает побочных продуктов. При восстановлении литийалюминийгидридом альдегидов, кетонов, хинонов, сложных эфиров, карбоновых кислот, ангидридов кислот, лактонов, содержащих в молекулах радиоактивные элементы, можно получить соответствующие спирты.

Если приготовить гидрид лития с радиоактивным водородом, а затем синтезировать литийалюминийгидрид, то, используя последний в качестве восстановителя, можно получить продукт восстановления, содержащий тритий. Разумеется, возможно использование обоих вариантов одновременно. В настоящей работе мы применяли литийалюминийгидрид для восстановления соединений, содержащих радиоактивный углерод C^{14}.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение литийалюминийгидрида. Синтез литийалюминийгидрида проводился в диэтиловом эфире диэтиленгликоля. Диэтиловый эфир диэтиленгликоля готовился по реакции:

$$ClCH_2CH_2OCH_2CH_2Cl + 2C_2H_5OH \rightarrow C_2H_5OCH_2CH_2OCH_2CH_2OC_2H_5 + 2HCl. \quad (1)$$

$$HCl + KOH \rightarrow H_2O + KCl. \quad (2)$$

В двухлитровой колбе растворялось 450 г едкого калия в 900 мл этилового спирта (95%-ного); к полученному раствору приливалось 350 г β, β′-дихлордиэтилового эфира.

β, β′-Дихлордиэтиловый эфир может быть получен по реакции [2]:

$$2CH_2 = CH_2 + Cl_2O \rightarrow ClCH_2CH_2OCH_2CH_2Cl. \quad (3)$$

Реакционная смесь из этилового спирта, едкого калия и β, β′-дихлордиэтилового эфира нагревалась в колбе с обратным холодильником на водяной бане в течение суток.

Следует заметить, что реакция вначале идет очень энергично — с бурным вскипанием спирта. Поэтому необходимо иметь поблизости сосуд с холодной водой для своевременного охлаждения реакционной смеси. По окончании реакции твердая фаза отделяется от жидкости на воронке Бюхнера со стеклянным фильтром. Фильтрат был подвергнут фракционированной разгонке. Собирали фракцию с т. кип. 185—189°. Диэтиловый эфир диэтиленгликоля сушился в течение суток над металлическим натрием и вновь перегонялся. В результате проведенной реакции получили 125 г эфира (выход 31% от теоретического) с т. кип. 187°; d_{15}^{15} 0,9150; n_D^{20} 1,414.

Гидрид лития, используемый для приготовления литийалюминийгидрида, должен содержать не менее 80% активного продукта. Для проведения данной работы мы располагали гидридом лития заводского изготовления. Перед употреблением гидрид лития был подвергнут анализу на содержание активного продукта [3], используя для этого реакцию разложения гидрида лития водой

$$LiH + H_2O \rightarrow LiOH + H_2 \qquad (4)$$

Таблица 1

Чистота гидрида лития

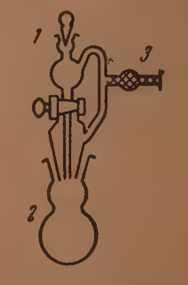
№ опыта	Навеска LiH в мг	Объем водорода при нормальных условиях в мл	Содержание активного вещества в гидриде лития в %
1	72,0	188	93
2	74,8	194	93
3	62,4	157	90
4	51,0	139	95

В сосуд известного объема с ртутным манометром помещали навеску гидрида лития и обрабатывали водой. По приросту давления в сосуде можно было судить о количестве выделившегося водорода в результате реакции (4). По этой реакции 1 мг гидрида лития выделяет 2,8 мл водорода при нормальных условиях. Данные анализа на содержание активного вещества в гидриде лития приведены в табл. 1.

Как следует из табл. 1, среднее содержание активного продукта в гидриде лития заводского изготовления составляет 93% и поэтому он вполне пригоден для наших целей. Хлористый алюминий брали для проведения синтеза свежесублимированный.

Прежде чем проводить основной синтез, приготовляется «затравка». Для этого помещали в пробирку 0,5 г гидрида лития в виде пудры, заливали 2 мл диэтилового эфира диэтиленгликоля и при перемешивании постепенно приливали раствор 0,5 г хлористого алюминия в 3 мл того же эфира. Получение литийалюминийгидрида проводили в приборе, изображенном на фиг. 1, по реакции:

$$4LiH + AlCl_3 \xrightarrow{\text{эфир}} LiAlH_4 + 3LiCl. \qquad (5)$$



Фиг. 1. Прибор для получения литийалюминийгидрида: *1*—воронка для эфирного раствора хлористого алюминия; *2* — реакционная колба; *3* — трубка с хлористым кальцием

В колбу *2* помещали 8,9 г тонко измельченного и просеянного через сито № 200 гидрида лития и все количество приготовленной «затравки» вместе с эфиром. В воронку *1* заливали профильтрованный через стеклянный фильтр раствор 2,9 г хлористого алюминия в 50 мл диэтилового эфира диэтиленгликоля. Из воронки *1* эфирный раствор хлористого алюминия, при непрерывном перемешивании, приливался по каплям к гидриду лития, находящемуся в колбе *2*. По окончании приливания раствора хлористого алюминия желательно дать реакционной

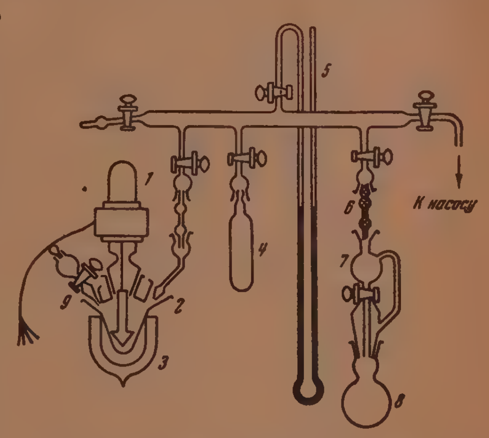
смеси постоять в течение 5—6 час. для обеспечения большей полноты реакции.

Эфирный раствор литийалюминийгидрида отделяется при помощи стеклянного фильтра от хлористого лития и непрореагировавшего гидрида лития и используется для проведения реакций восстановления. Концентрацию литийалюминийгидрида в эфирном растворе мы определяли при помощи обработки раствора водой [4]. Как и в случае определения чистоты гидрида лития, несколько миллилитров эфирного раствора литийалюминийгидрида помещали в сосуд известного объема и по приросту давления в сосуде при разложении литийалюминийгидрида водой по реакции:

$$LiAlH_4 + 4H_2O \rightarrow LiOH + Al(OH)_3 + 4H_2 \quad (6)$$

определяли концентрацию раствора. Согласно реакции (6), 2,4 мл водорода при нормальных условиях соответствуют 1 мг литийалюминийгидрида.

Синтез меченого метилового спирта. Настоящий синтез основан на способности литийалюминийгидрида восстанавливать углекислый газ до метилового спирта. Исходным продуктом для получения меченого метилового спирта служил радиоактивный препарат $BaC^{14}O_3$. Вся методика синтеза была вначале отработана на нерадиоактивных веществах.



Фиг. 2. Схема стеклянной вакуумной установки для синтеза метилового спирта: *1* — индукционная мешалка; *2* — реакционный сосуд; *3* — сосуд Дьюара для жидкого азота; *4* — ловушка; *5* — открытый ртутный манометр; *6* — трубка с хлористым кальцием; *7* — воронка генератора углекислого газа; *8* — колба генератора углекислого газа; *9* — капельная воронка

Получение метилового спирта из углекислого газа проводили в стеклянной вакуумной установке, схема которой изображена на фиг. 2. В реакционный сосуд *2* заливали 50 мл 0,3%-ного раствора литийалюминийгидрида в диэтиловом эфире диэтиленгликоля. В колбу генератора углекислого газа *8* помещали 0,5 г препарата $BaC^{14}O_3$ с активностью 0,5 *m* Cu и наполняли воронку генератора углекислого газа *7* концентрированной химически чистой серной кислотой. После этого установку подсоединяли к вакуумному насосу и полностью откачивали воздух, вначале из генератора углекислого газа и ловушки, а затем из реакционного сосуда. Приливая по каплям серную кислоту из воронки *7* в колбу *8*, получали радиоактивный углекислый газ по реакции:

$$BaC^{14}O_3 + H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4 + H_2O + C^{14}O_2. \quad (7)$$

Последним заполняли установку, пропуская его через трубки с хлористым кальцием *6*. По окончании заполнения установки радиоактивной углекислотой включалась индукционная мешалка *1*. При этом заметно уменьшается давление в системе благодаря взаимодействию $C^{14}O_2$ с литийалюминийгидридом по реакции:

$$4\overset{*}{C}O_2 + 3LiAlH_4 \rightarrow LiAl(O\overset{*}{C}H_3)_4 + 2LiAlO_2. \quad (8)$$

За время проведения реакции при комнатной температуре (20°) в установке объемом 500 мл давление понизилось на 90 мм рт. ст. По формуле Менделеева (9) легко подсчитать число молей углекислого газа, вступившего в реакцию с литийалюминийгидридом:

$$pv = nRT$$

$$n = \frac{pv}{RT} = \frac{90 \cdot 500}{6{,}2 \cdot 10^4 \cdot 293} = 0{,}0025 \text{ мол.} \quad (9)$$

В результате реакции $C^{14}O_2$ полностью восстановился. Незначительное количество оставшегося радиоактивного углекислого газа было переведено в ловушку *4*.

Выделение радиоактивного метилового спирта мы проводили по методу обмена радиоактивной метоксильной группы литийалюминиевого комплекса с метоксильной группой неактивного метанола:

$$LiAl(O\overset{*}{C}H_3)_4 + 4CH_3OH \rightarrow LiAl(OCH_3)_4 + 4\overset{*}{C}H_3OH. \quad (10)$$

Для этого в реакционный сосуд *2* из воронки *9* приливалось 50 мл метилового спирта. Смесь перемешивали индукционной мешалкой *1* в течение 6 час. При введении в реакционную смесь метанола, кроме обменной реакции, имеет место взаимодействие метилового спирта с непрореагировавшим литийалюминийгидридом по реакции:

$$LiAlH_4 + 4CH_3OH \rightarrow LiAl(OCH_3)_4 + 4H_2. \quad (11)$$

Ввиду этого приходилось время от времени останавливать подачу метанола, замораживать реакционную смесь жидким азотом и откачивать выделившийся водород. Содержимое реакционного сосуда перенесли в перегонную колбу и отогнали меченый метиловый спирт от диэтилового эфира диэтиленгликоля. Большая разница в температурах кипения этих двух жидкостей обеспечивает полноту отгонки и чистоту отгоняемого метанола. Проба меченого метилового спирта была переведена в $BaC^{14}O_3$ и определена радиоактивность последнего. Данные определения радиоактивности приведены в табл. 2.

Таблица 2

Относительная радиоактивность продуктов, меченных радиоуглеродом в CH_3-группе

№ по пор.	Соединение	Вес осадка $BaCO_3$ в мг	Активность $BaCO_3$ в имп/мин	Удельная активность $BaCO_3$ в $\frac{\text{имп}\cdot\text{см}^2}{\text{мин}\cdot\text{мг}}$	Удельная активность $BaCO_3$ на 1 атом углерода в $\frac{\text{имп}\cdot\text{см}^2}{\text{мин}\cdot\text{мг}}$
1	$C^{14}H_3OH$	3,3	500±7	204	204
		10,5	890±10	198	198
2	$C^{14}H_3J$	4,1	570±8	198	198
		7,4	770±9	194	194
3	$C^{14}H_3CH_2OH$	5,3	330±6	99	198
		9,6	480±7	95	190
4	$C^{14}H_3CHO$	7,5	390±7	96	192
		6,8	370±6	98	196

Сопоставимые данные по активности радиоактивных образцов можно получить, рассчитав удельную активность — активность единицы поверхности на единицу массы вещества. При измерении активности образцов C^{14} имеет место изменение активности в зависимости от толщины слоя осадка, которую можно найти, исходя из следующих рассуждений.

Если на образец радиоактивного вещества, испускающего J имп/мин с каждого квадратного сантиметра поверхности, наложить бесконечно тонкий слой dx этого вещества, то приращение активности dJ может быть записано в следующем виде:

$$dJ = a\,dx - \mu J\,dx, \tag{12}$$

где первый член правой части уравнения учитывает образование электронов при распаде β-активного вещества и пропорционален величине dx, второй член — учитывает поглощение электронов в слое dx.

В формуле (12): a — удельная активность образца (в $\frac{\text{имп}\cdot\text{см}^2}{\text{мин}\cdot\text{мг}}$); μ — коэфициент самопоглощения для данного вещества (в $\text{см}^2/\text{мг}$); x — толщина образца (в $\text{мг}/\text{см}^2$).

После преобразования формулы (12) имеем:

$$dx = \frac{dJ}{a - \mu J}. \tag{13}$$

При интегрировании формулы (13) получаем:

$$\ln (a - \mu J)\,\Big|_0^J = -(\mu x)\Big|_0^x. \tag{14}$$

После подстановки имеем:

$$-\ln a + \ln (a - \mu J) = -\mu x \tag{15}$$

или

$$\ln \frac{a - \mu J}{a} = -\mu x. \tag{16}$$

В результате преобразования получаем:

$$J = \frac{a}{\mu}(1 - e^{-\mu x}). \tag{17}$$

Рассматривая предельный случай, когда толщина слоя x бесконечно возрастает, получим выражение:

$$J_\infty = \frac{a}{\mu}, \tag{18}$$

тогда уравнение (17) можно написать так:

$$J = J_\infty (1 - e^{-\mu x}), \tag{19}$$

или

$$\frac{J}{J_\infty} = 1 - e^{-\mu x}. \tag{20}$$

Построив кривую изменения активности в зависимости от толщины осадка, легко вычислить коэффициент самопоглощения μ. В самом деле, при логарифмировании уравнения (20) получим:

$$\lg\left(1 - \frac{J}{J_\infty}\right) = -0{,}434\,\mu x \tag{21}$$

— уравнение прямой, проходящей через начало координат. Очевидно, что тангенс угла наклона будет представлять собой величину коэффициента самопоглощения μ. Зная последний, можно по кривой самопоглощения и уравнению (17) найти величину удельной активности.

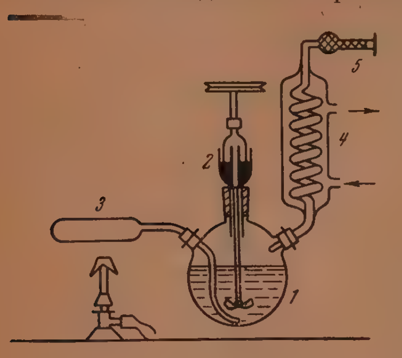
Синтез меченого иодистого метила. Исходными продуктами для синтеза служили меченый метиловый спирт, красный фосфор и кристаллический иод. Для проведения синтеза по уравнению:

$$3C^{14}H_3OH + PJ_3 \rightarrow 3C^{14}H_3J + P(OH)_3 \tag{22}$$

к смеси 12 г меченого метанола и 4 г красного фосфора, помещенной в круглодонную колбу с обратным холодильником, мы добавляли небольшими порциями 48 г тонко измельченного кристаллического иода. После прибавления в колбу очередной порции иода смесь перемешивалась встряхиванием и колба охлаждалась холодной водой. Добавив все количество иода в колбу, реакционную смесь перемешивали взбалтыванием в течение 30 мин. и нагревали колбу в течение 2 час. на водяной бане. Полученный иодистый метил отгоняли в вакууме и промывали дважды в делительной воронке водой и дважды — слабым раствором гипосульфита, после чего сушили сначала прокаленным хлористым кальцием, а потом безводным сульфатом натрия. Просушенный иодистый метил перегоняли в колбу с обращенным вниз холодильником. В результате реакции было получено 37 г меченого иодистого метила с т. кип. 44°, активность которого приводим в табл. 2; выход 70% от теоретического.

Синтез этилового спирта, меченного радиоуглеродом в CH_3-группе. Основными исходными материалами для проведения данного синтеза служили меченый иодистый метил и параформальдегид. Меченый иодистый метил в количестве 30 г по реакции с металлическим магнием в диэтиловом эфире был превращен в магнийиодметил:

$$C^{14}H_3J + Mg \rightarrow C^{14}H_3MgJ. \qquad (23)$$



Фиг. 3. Прибор для синтеза этилового спирта, меченного в CH_3-группе: *1*— реакционная колба; *2* — мешалка с ртутным затвором; *3* — генератор формальдегида; *4* — змеевиковый холодильник; *5* — трубка с хлористым кальцием

Реакция проводилась в трехгорлой колбе, снабженной капельной воронкой, обратным холодильником и мешалкой. Эфирный раствор полученного магнийиодметила отделяли от непрореагировавшего магния и в атмосфере сухого азота переливали в колбу *1* прибора, схема которого изображена на фиг. 3. В генератор формальдегида *3* загружали параформальдегид, высушенный над P_2O_5 в течение месяца, в количестве, обеспечивающем 75%-ный избыток от теоретического. Формальдегид, полученный при пиролитическом разложении параформальдегида, пропускался в эфирный раствор магнийиодметила. При этом образуется комплекс по реакции:

$$C^{14}H_3MgJ + HCHO \rightarrow C^{14}H_3CH_2OMgJ. \qquad (24)$$

При проведении данной реакции регулировкой скорости струи формальдегида можно обеспечить равномерное слабое кипение эфира. Не следует допускать бурного вскипания его.

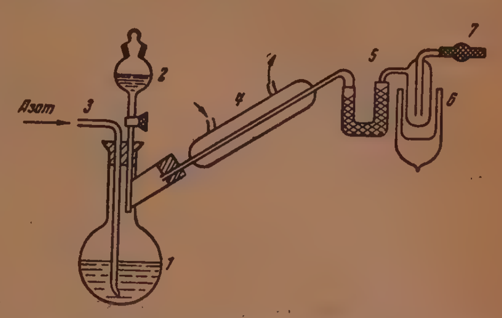
Комплекс, полученный по реакции (24), при разложении водой дает этиловый спирт:

$$C^{14}H_3CH_2OMgJ + H_2O \rightarrow C^{14}H_3CH_2OH + MgJ(OH). \qquad (25)$$

Реакция (24) в литературе до сих пор не описана [5]. Полученный этанол отгоняли из реакционной смеси. После сушки над безводным сульфатом натрия и неоднократной перегонки он имел т. кип. 78°; n_D^{20} 1,365 и активность, которую приводим в табл. 2. Выход меченого этилового спирта 7 г, или 70% от теоретического.

Получение меченого ацетальдегида из этилового спирта. Меченый альдегид был получен нами окислением этилового спирта хромовой смесью в приборе, изображенном на фиг. 4. К кипящей смеси 6 г $C^{14}H_3CH_2OH$

и 7 мл 40%-ной серной кислоты, помещенной в колбу *1*, из капельной воронки *2* приливали по каплям раствор 10 г Na_2CrO_4 в 20 мл 30%-ной серной кислоты. Одновременно через реакционную смесь по трубке *3* пропускали струю азота, который увлекал с собой образующийся ацетальдегид. Последний, проходя через холодильник *4* и U-образную трубку с хлористым кальцием *5*, освобождался от влаги и спирта. Ацетальдегид вымораживался в ловушке *6*, помещенной в сосуд Дьюара с жидким азотом. Для очистки полученный ацетальдегид несколько раз перегонялся при пониженном давлении, а затем на водяной бане при атмосферном давлении. В последнем случае он кипел при 20°.



Фиг. 4. Прибор для окисления этилового спирта: *1* — реакционная колба; *2* — капельная воронка; *3* — трубка для пропускания азота; *4* — холодильник; *5* — трубка с хлористым кальцием; *6* — ловушка; *7* — хлоркальциевая трубка

В результате проведенного окисления спирта было получено 4 г меченого ацетальдегида, или 70% от теоретического. Для доказательства химической чистоты полученного продукта была снята кривая упругости пара (см. фиг. 7), а также определена его активность (табл. 2). Кроме того, для доказательства местонахождения меченого углерода в молекуле мы провели деградацию ацетальдегида, воспользовавшись иодоформенной реакцией. Эти опыты описаны ниже.

Синтез этилового спирта, меченного радиоуглеродом у гидроксильной группы. Синтез этилового спирта, меченного радиоуглеродом у гидроксильной группы, был осуществлен нами путем восстановления меченого уксусноэтилового эфира при помощи литийалюминийгидрида. Имея в своем распоряжении радиоактивный препарат $BaC^{14}O_3$, мы из него приготовили радиоактивную уксуснобариевую соль. Синтез проводился по следующей схеме:

$$BaC^{14}O_3 \xrightarrow{H_2SO_4} C^{14}O_2. \quad (26)$$

$$CH_3MgJ \xrightarrow{C^{14}O_2} CH_3C^{14}OOMgJ \xrightarrow[Ba(OH)_2]{H_2O} (CH_3C^{14}OO)_2Ba \quad (27)$$

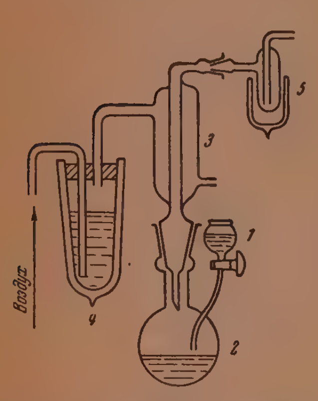
Синтез уксусной кислоты, меченной в карбоксильной группе, проводился, как было описано [6, 7], при помощи карбонизации неактивного магнийиодметила радиоактивным углекислым газом, полученным при разложении концентрированной серной ксилотой препарата $BaC^{14}O_3$. При пропускании углекислого газа в эфирный раствор магнийиодметила получается комплекс, который при разложении водой дает уксусную кислоту. Полученная кислота подвергалась очистке, после чего ее переводили в уксуснобариевую соль титрованием раствором гидроокиси бария.

Для проведения микросинтеза уксусноэтилового эфира 0,5 г уксуснобариевой соли с активностью 0,4 *m*Cu поместили в реакционную колбу *2* прибора, изображенного на фиг. 5. Туда же прилили 0,7 г концентрированной серной кислоты. Смесь нагрели на масляной бане до 140° и по каплям приливали из воронки *1* этиловый спирт в количестве 3 мл. Для возвращения в реакционный сосуд паров спирта и уксусной кислоты в колбу *2* был вставлен обратный холодильник *3*, охлаждаемый воздухом, про-

шедшим через жидкий азот, находящийся в сосуде Дьюара *4*. Активный уксусноэтиловый эфир, получаемый в результате реакции

$$(CH_3C^{14}OO)_2Ba + C_2H_5OH \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3C^{14}OOC_2H_5, \quad (28)$$

собирался в ловушке *5*, охлаждаемой жидким азотом. Для очистки уксусноэтилового эфира от спирта он промывался в делительной воронке водным раствором хлористого кальция и перегонялся с елочным дефлегматором.



Фиг. 5. Прибор для микросинтеза уксусноэтилового эфира: *1* — капельная воронка; *2* — реакционная колба; *3* — холодильник; *4* — сосуд Дьюара; *5* — ловушка

Фиг. 6. Схема стеклянной установки для синтеза этилового спирта, меченного радиоуглеродом у гидроксильной группы: *1* — баллон с азотом; *2* — капельная воронка; *3* — индукционная мешалка; *4* — реакционный сосуд; *5* — сосуд Дьюара; *5* — открытый ртутный манометр

Выход активного уксусноэтилового эфира составлял 0,3 г, или 90% от теоретического. Восстановление уксусноэтилового эфира до этилового спирта при помощи литийалюминийгидрида проведено нами в стеклянной установке, схема которой изображена на фиг. 6.

Перед проведением реакции воздух из установки был выдут сухим азотом из баллона *1*. В реакционный сосуд *4* налили 50 мл 0,5%-ного раствора литийалюминийгидрида в диэтиловом эфире диэтиленгликоля и туда же прилили 0,3 г радиоактивного и 0,3 г неактивного уксусноэтилового эфира. Затем, закрыв установку, провели реакцию восстановления при непрерывном перемешивании реакционной смеси при помощи индукционной мешалки *3*.

Первая стадия восстановления уксусноэтилового эфира до этанола при помощи литийалюминийгидрида заключается в образовании литийалюминиевого комплекса:

$$2CH_3\overset{*}{C}OOC_2H_5 + LiAlH_4 \rightarrow LiAl(CH_3\overset{*}{C}H_2O)_4. \quad (29)$$

По окончании реакции, как в случае синтеза метанола, извлечение радиоактивного этилового спирта проводили по методу обмена радиоактивной этоксильной группы литийалюминиевого комплекса с этоксильной группой неактивного этанола:

$$LiAl(CH_3\overset{*}{C}H_2O)_4 + CH_3CH_2OH \rightarrow LiAl(CH_3CH_2O)_4 + CH_3\overset{*}{C}H_2OH. \quad (30)$$

Для этого в реакционную смесь из воронки *2* добавили 20 мл неактивного этилового спирта. Приходилось периодически останавливать реакцию

замораживанием реакционной смеси жидким азотом и выпускать водород, образующийся по реакции (11).

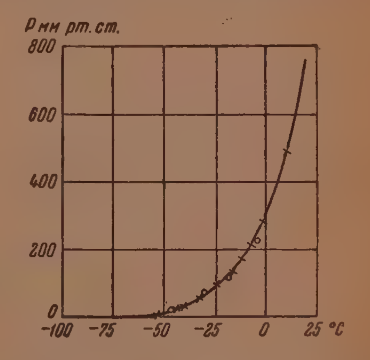
Смесь, состоящая в основном из диэтилового эфира диэтиленгликоля и этанола, переливали в перегонную колбу и отгоняли меченый этиловый спирт. Проба этанола, меченного радиоуглеродом у гидроксильной группы, переводилась в $BaCO_3$, радиоактивность которого приведена в табл. 3.

Таблица 3

Относительная радиоактивность этилового спирта и ацетальдегида

№ по пор.	Соединение	Вес осадка $BaCO_3$ в мг	Активность $BaCO_3$ в имп/мин	Удельная активность $BaCO_3$ в $\frac{\text{имп. см}^2}{\text{мин. мг}}$
1	$CH_3C^{14}H_2OH$	11,8	490±7	102
		6,9	410±7	105
2	$CH_3C^{14}HO$	6,2	380±6	102
		4,2	280±6	99

Из полученного спирта по методу, приведенному выше, был приготовлен ацетальдегид, меченный радиоуглеродом в карбонильной группе. Ацетальдегид, переведенный в $BaCO_3$, показал относительную радиоактивность, которая приводится в табл. 3. Как в случае получения ацетальдегида, меченного в CH_3-группе, так и в этом случае мы определили упругость пара приготовленного продукта. Полученные результаты изображены на фиг. 7, где крестики соответствуют данным для ацетальдегида, меченного в карбонильной группе, и кружки соответствуют данным для ацетальдегида, меченного в CH_3-группе. Кривые давления пара полученных нами продуктов в пределах погрешностей измерений совпадают с кривой, построенной по литературным данным [8], что свидетельствует о чистоте образцов ацетальдегида.



Фиг. 7. Кривая упругости пара ацетальдегида: ×—× ацетальдегид, меченный в карбонильной группе; о — о — ацетальдегид, меченный в CH_3-группе

Для проверки местонахождения меченого углерода в молекуле мы провели деградацию образцов ацетальдегида, используя реакцию с KOJ, которая протекает по уравнению:

$$CH_3\overset{*}{C}HO + 3KOJ \rightleftarrows CHJ_3 + H\overset{*}{C}OOK + 2KOH. \qquad (31)$$

Результаты определения активности иодоформа и формиата калия приведены в табл. 4.

Как видно из рассмотрения данных, приведенных в табл. 4, один из полученных образцов ацетальдегида действительно содержит меченый углерод только в первом положении, другой — только во втором положении. Это доказывает правильность методики проведенных нами синтезов.

Таблица 4

Относительная радиоактивность продуктов, полученных при деградации изомеров ацетальдегида

№ по пор.	Ацетальдегид и его продукты деградации	Хим. состав образцов для счета	Вес осадка в мг	Активность образца в имп/мин	Удельная активность в $\frac{имп \cdot см^2}{мин \cdot мг}$	Удельная активность на 1 атом углерода в $\frac{имп \cdot см^2}{мин \cdot мг}$
1	$CH_3C^{14}HO$	$BaCO_3$	6,2	380±6	102	204
			4,2	280±6	99	198
	CHJ_3	CHJ_3	11,2	1±2	0	0
			5,6	0±2	0	0
	HCOOH	HCOOK	10,0	780±9	179	179
			6,3	700±8	185	185
2	$C^{14}H_3CHO$	$BaCO_3$	3,4	26±2	10	20
			4,6	31±2	10	20
	CHJ_3	CHJ_3	3,8	48±2	18	18
			4,3	50±2	17	17
	HCOOH	HCOOK	10,8	2±2	0	0
			5,1	0±2	0	0

ВЫВОДЫ

1. Получен литийалюминийгидрид в диэтиловом эфире диэтиленгликоля.

2. Разработаны микросинтез и метод выделения метилового спирта, меченного радиоуглеродом.

3. Впервые синтезирован этиловый спирт, меченный радиоуглеродом в CH_3-группе.

4. Разработан микросинтез меченого уксусноэтилового эфира из уксуснобариевой соли.

5. Разработан микросинтез и выделение этилового спирта, меченного радиоуглеродом у гидроксильной группы.

6. Получены два изотопных изомера ацетальдегида.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
8. X. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. В. Рогинская, Усп. хим. 21, 3 (1952).
2. O. Kamm, I. H. Waldo, J. Am. Chem. Soc. 43, 2223 (1921).
3. J. Mahe, J. Kollet, A. Willemart, Bull Soc. chim. France, 481 (1949).
4. J. A. Krinitsky, J. E. Johnson, Ann. 20, 311 (1948).
5. С. Т. Иоффе и А. Н. Несмеянов, Справочник по магнийорганическим соединениям, Изд. АН СССР, М.— Л., 1950.
6. М. Б. Нейман, А. Ф. Луковников, Б. З. Иофа, ДАН 78, 494 (1951).
7. М. Б. Нейман и Г. И. Феклисов, ДАН, 87, 605 (1952).
8. Д. Кей и Т. Лэби, Справочник физика-экспериментатора, ИЛ, 1949.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1953, № 4

С. К. ДУБРОВО и Ю. А. ШМИДТ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СТЕКЛООБРАЗНЫХ СИЛИКАТОВ И АЛЮМОСИЛИКАТОВ НАТРИЯ С ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ

СООБЩЕНИЕ 1. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СТЕКЛООБРАЗНЫХ СИЛИКАТОВ НАТРИЯ С ВОДОЙ И РАСТВОРАМИ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

На основании современных представлений в стеклообразных силикатах натрия допускают существование двух видов связей: приближающейся к гомеополярной связи кремния с кислородом и электростатической связи ионов натрия с кислородом.

При воздействии на натриево-силикатные стекла воды или растворов кислот в первую очередь разрушается связь O — Na. Ионы натрия, обладающие большей подвижностью, способны обмениваться на ионы водорода, находящиеся в растворе [1]. Реакция обмена может быть изображена следующей схемой:

$$Na^{+}\,(\text{стекло})^{-} + H^{+} \rightleftarrows H^{+}\,(\text{стекло})^{-} + Na^{+} \qquad (1)$$

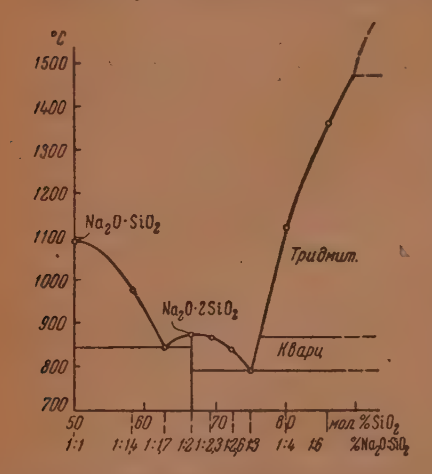
В случае воздействия на натриево-силикатные стекла воды одновременно образуется эквивалентное количество ионов OH^{-} и процесс представляется, как переход в раствор щелочи в результате поверхностного гидролиза силиката натрия. В результате реакции обмена ионов натрия на ионы водорода на поверхности стекла образуется кремневая кислота. Согласно воззрениям Гребенщикова [2], эта кремневая кислота вместе с первоначальным кремнеземом стекла, составляющим пространственный каркас из кремнекислородных тетраэдров, образуют защитный слой, предохраняющий стекло от дальнейшего разрушения. От толщины и структуры поверхностного защитного слоя в значительной степени зависит как скорость диффузии ионов натрия из неразрушенного стекла, так и движение ионов водорода в обратном направлении. При воздействии воды на силикаты натрия образующийся в результате обмена щелочной раствор, в свою очередь, может разрушать поверхностный защитный слой, переводя в раствор кремневую кислоту, т. е. протекает вторичная реакция. Прочность защитного слоя, повидимому, зависит от количества кремнекислородных тетраэдров, связанных непосредственно друг с другом, характеризующего степень полимеризации кремнезема в исходном стекле.

Если количество переходящего из силиката натрия в раствор SiO_2 отстает от количества переходящей Na_2O,— происходит процесс выщелачивания стекла, что имеет место в случае относительно высококремнеземистых стекол. В противном случае происходит как бы процесс растворения стекла. Все факторы, способствующие деполимеризации кремнезема в стеклообразных силикатах натрия, будут облегчать переход в раствор SiO_2 и тем самым усиливать разрушение этих стекол. С этой точки зрения, характеризуя химическую устойчивость натриево-силикатных стекол, нужно принимать во внимание разрушение обоих видов связей.

Изучение взаимодействия стеклообразных силикатов натрия с водными

растворами представляет большой интерес, так как исследование такой простой системы позволяет более точно установить связь между составом и разрушаемостью стекла при воздействии химических агентов. Это может послужить основанием для изучения сложных систем, составляющих технические силикатные материалы. Кроме того, представляется интересным проверить спорный вопрос: находится ли в соответствии с диаграммой состояния разрушаемость стеклообразных силикатов натрия.

В литературе приводится чрезвычайно мало данных по изучению химической устойчивости системы $Na_2O - SiO_2$. Тернер и его сотрудники исследовали лишь три силиката натрия ($Na_2O \cdot 2SiO_2$, $Na_2O \cdot 3SiO_2$ и $Na_2O \cdot 4SiO_2$) при воздействии на них различных реагентов [3]. Авторы определяли потери в весе порошков силикатов натрия при кипячении навески в 10 г в течение часа и установили резкое снижение потерь в весе с повышением содержания SiO_2 в исходных стеклах.



Фиг. 1. Диаграмма состояния системы $Na_2O - SiO_2$ (положение исследованных силикатов отмечено точками)

Нами было предпринято исследование взаимодействия ряда стеклообразных силикатов и алюмосиликатов натрия с водными растворами. Мы считали целесообразным охарактеризовать разрушаемость этих силикатов по времени путем определения всех переходящих в раствор компонентов. В настоящей статье излагаются результаты исследования взаимодействия с водой и растворами соляной кислоты стеклообразных силикатов натрия, по составу соответствующих инвариантным точкам на диаграмме состояния системы $Na_2O - SiO_2$, промежуточным точкам, а также составам с повышенным содержанием кремнезема (фиг. 1).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Варка натриево-силикатных стекол

В качестве исходных материалов для варки натриево-силикатных стекол применялись сода (марки ч.д.а.) и молотый кварц, содержание примесей в котором не превышало 0,2%. Варка стекол производилась в платиновом тигле в печи с силитовыми стержнями при температурах 1200—1400° (в зависимости от состава), с применением механического перемешивания платиновой мешалкой. Сваренное стекло разливалось в железные формы и придавливалось сверху железным стержнем. В результате получались образцы в виде дисков почти правильной цилиндрической формы с поверхностью 10—12 см². Образцы сразу же тщательно отжигались в муфеле. Качество отжига проверялось полярископом. После отжига образцы сохранялись в эксикаторе над серной кислотой. В целях проверки воспроизводимости результатов для некоторых силикатов натрия проводились параллельные варки. В табл. 1 приводятся составы сваренных стекол (по синтезу и анализу).

Методика работы

Опыты проводились в воздушном термостате с биметаллическим терморегулятором при температурах 25 и 40°. Температура колебалась в пределах ±0,5°. В опытах с водой применялись серебряные стаканы с крышками, а также серебряные подставки для образца и мешалки; в опытах с растворами соляной кислоты применялась кварцевая аппаратура. Жидкость предварительно нагревалась до требуемой температуры, затем в стакан помещался образец, заранее измеренный штангенциркулем. После этого включалась мешалка со скоростью 300 об/мин. и через определенные промежутки времени отбирались пробы жидкости, которые анализировались на содержание нат-

Таблица 1

Состав сваренных силикатов натрия

Молярное отношение	Синтетический состав				Состав по анализу в вес. %		Температура отжига в °C
	мол. %		вес. %				
$Na_2O : SiO_2$	Na_2O	SiO_2	Na_2O	SiO_2	Na_2O	SiO_2	
1 : 1*	50,0	50,0	50,8	49,2	—	—	420
1 : 1,4	41,7	58,3	42,5	57,5	42,2***	57,8	440
1 : 1,7**	37,1	62,9	37,9	62,1	37,8	62,1	460
1 : 2*	33,3	66,7	34,1	65,9	33,8	65,8	480
1 : 2,3	30,3	69,7	31,0	69,0	31,0	69,0	490
1 : 2,6	27,8	72,2	28,5	71,5	28,6	71,6	495
1 : 3**	25,0	75,0	25,6	74,4	25,6	74,2	500
1 : 4	20,0	80,0	20,5	79,5	20,5	79,3	510
1 : 6	14,3	85,7	14,7	85,3	15,0***	85,0	540

* Соответствуют на диаграмме состояния метасиликату и бисиликату натрия.
** Соответствуют на диаграмме состояния эвтектикам.
*** По разности.

рия и SiO_2. При опытах с высококремнеземистыми силикатами, содержащими 75 мол.% SiO_2 и более, переходящие в раствор количества компонентов были настолько малы, что для анализа приходилось брать большие количества жидкости и одного опыта было недостаточно для получения достаточного количества точек. Поэтому приходилось ставить ряд опытов с отдельными образцами, длительностью 1,4 и 12 час. с отбором проб в промежуточных точках.

Для ряда силикатов натрия изучалось взаимодействие их с водой при 100° путем кипячения соответствующих стекол в серебряном стакане в течение одного часа и последующего анализа жидкости. Перешедшие в раствор количества натрия определялись в опытах с водой — по щелочности раствора титрованием 0,01 N раствором HCl с индикатором нейтральрот, в опытах с кислотами — колориметрическим методом, разработанным для анализа стекол Крупкиным [4]. Кремневая кислота в растворе определялась колориметрическим методом по окраске желтого комплекса, образуемого с молибдатом аммония. В настоящем исследовании применялся разработанный одним из нас вариант этого метода, позволяющий определять раздельно в растворе молекулярно-дисперсную кремневую кислоту и полимеризованную [5]. В последнем случае применяется предварительная обработка щелочными растворами. В случае необходимости использовался более чувствительный метод определения кремневой кислоты — путем восстановления кремнемолибденового комплекса раствором соли Мора до молибденовой сини, предложенный Усатенко и Орловой [6]. Найденные в растворе количества щелочи и кремневой кислоты пересчитывались затем на число грамм-молей соответствующих окислов (Na_2O и SiO_2), перешедших в раствор с 1 см² поверхности и обозначались в виде n_{Na_2O} и n_{SiO_2}. Такое выражение результатов анализа позволяет легко сопоставить количества перешедших в раствор компонентов с их содержанием в исходном стекле и облегчает интерпретацию полученных результатов.

Для характеристики процесса взаимодействия нами применялись также и некоторые другие величины. Если состав стекла выражен в виде $Na_2O \cdot mSiO_2$, тогда количество SiO_2, находившееся в прореагировавшем слое стекла, составит $m \cdot n_{Na_2O}$, доля же ее α, перешедшая из этого слоя в раствор, будет равна $\frac{n_{SiO_2}}{m \cdot n_{Na_2O}}$. Таким образом, величина α выражает долю кремневой кислоты, перешедшей в раствор из вступившего во взаимодействие слоя стекла, и позволяет судить о характере протекающего процесса. При $\alpha = 1$ происходит переход компонентов в раствор в тех же соотношениях, в каких они находятся в стекле, т. е. происходит растворение. При $\alpha = 0$, напротив, происходит выщелачивание стекла, в результате которого на поверхности остается слой, состоящий из кремневой кислоты. Далее, зная количества перешедшей в раствор Na_2O, можно, при некоторых допущениях, подсчитать глубину разрушенного слоя стекла по формуле:

$$\delta_{Na_2O} = \frac{n_{Na_2O} \cdot M \cdot 100}{ad}, \quad (2)$$

Таблица 2

Взаимодействие стеклообразных силикатов натрия с водой при 25°

Молярное отношение $Na_2O:SiO_2$	Показатели	Время										
		минуты						часы				
		2,5	5	10	15	30	1	2	4	6	8	12
1 : 1	$n_{Na_2O}\cdot10^{-6}$	246	590	1250	—*	—**	8000***	—	—	—	—	—
	$n_{SiO_2}\cdot10^{-6}$	245	590	1260	—	—	8000***	—	—	—	—	—
	α	1,00	1,00	1,01	—	—	1,0	—	—	—	—	—
1 : 1,4	$n_{Na_2O}\cdot10^{-6}$	4,1	7,5	13	19	35	79	—	—	—	—	—
	$n_{SiO_2}\cdot10^{-6}$	2,6	4,4	8,4	14	35	101	—	—	—	—	—
	α	0,45	0,42	0,46	0,53	0,71	0,91	—	—	—	—	—
1 : 1,7	$n_{Na_2O}\cdot10^{-6}$				6,0	10	17	28	45	61	—	—
	$n_{SiO_2}\cdot10^{-6}$				1,8	2,2	3,4	5,3	12	18	—	—
	α				0,18	0,13	0,12	0,11	0,16	0,17	—	—
1 : 2	$n_{NaO_2}\cdot10^{-6}$					4,6	7,6	13	20	26	32	43
	$n_{SiO_2}\cdot10^{-6}$					0,2	0,6	1,2	2,1	2,6	3,0	3,5
	α					0,02	0,04	0,05	0,05	0,05	0,05	0,04

* Далее нельзя величену поверхности считать равной ее начальному значению.
** Весь образец растворился.
*** Экстраполяция.

где n_{Na_2O} — количество перешедшей в раствор Na_2O в г-мол/см²; M — молекулярный вес Na_2O; a — весовой процент Na_2O в стекле; d — плотность стекла.

Аналогично может быть подсчитана величина δ_{SiO_2}, выражающая уменьшение толщины слоя кремневой кислоты благодаря его растворению. Разность этих величин $\delta = \delta_{NaO_2} - \delta_{SiO_2}$ выражает толщину слоя кремневой кислоты на поверхности стекла. Этот расчет, конечно, условен, так как он предполагает, что остаточная пленка состоит только из кремневой кислоты и не содержит Na_2O, а также, что границы между неизмененным стеклом и пленкой, и между пленкой и раствором параллельны первоначальной поверхности стекла, причем растворение кремневой кислоты происходит только с поверхности пленки. Кроме того, этот расчет не учитывает изменения объема пленки по сравнению с объемом исходного стекла. Однако, несмотря на такую условность, получаемые результаты весьма наглядны для сравнения поведения различных силикатов натрия. Таким образом, пользуясь вышеописанным методом, можно было характеризовать процесс разрушения силикатов натрия по времени.

Взаимодействие силикатов натрия с водой

Опыты были проведены с 8 силикатами натрия. Результаты взаимодействия этих силикатов с водой при температурах 25, 40 и 100° приводятся в табл. 2, 3 и 4, а также на фиг. 2. В зависимости от состава силиката опыты длились от 10 мин. до 12 час.

Как видно из данных табл. 2 и 3, в случае взаимодействия метасиликата натрия с водой при 25 и 40° компоненты этого стекла переходят в раствор в том же соотношении, в каком они находились в стекле, и таким образом происходит растворение. Величина α равна единице. Растворение идет весьма интенсивно и в течение 15—20 мин. образец весом около 2 г целиком растворялся, давая прозрачный раствор.

По мере увеличения содержания кремнезема в силикатах натрия наблюдается значительное уменьшение абсолютных количеств компонентов, переходящих в раствор, и отставание перехода SiO_2 от Na_2O. Вследствие этого уменьшается величина α, что свидетельствует о наличии остаточного слоя кремнезема на поверхности стекла. Однако для силиката состава $Na_2O\cdot1,4\ SiO_2$, а отчасти и для $Na_2O\cdot1,7\ SiO_2$ (при 40°) заметное отставание перехода в раствор SiO_2 может быть констатировано лишь в первые периоды, в дальнейшем же величина α становится равной единице или приближается к ней. Это можно объяснить, с одной стороны, тем, что возрастание щелочности раствора со временем, вызванное переходом в него Na_2O из стекла, способствует растворению образовавшегося на поверхности слоя кремневой кислоты и приводит к уменьшению его толщины. С другой стороны, уменьшение толщины слоя кремне-

Таблица 3

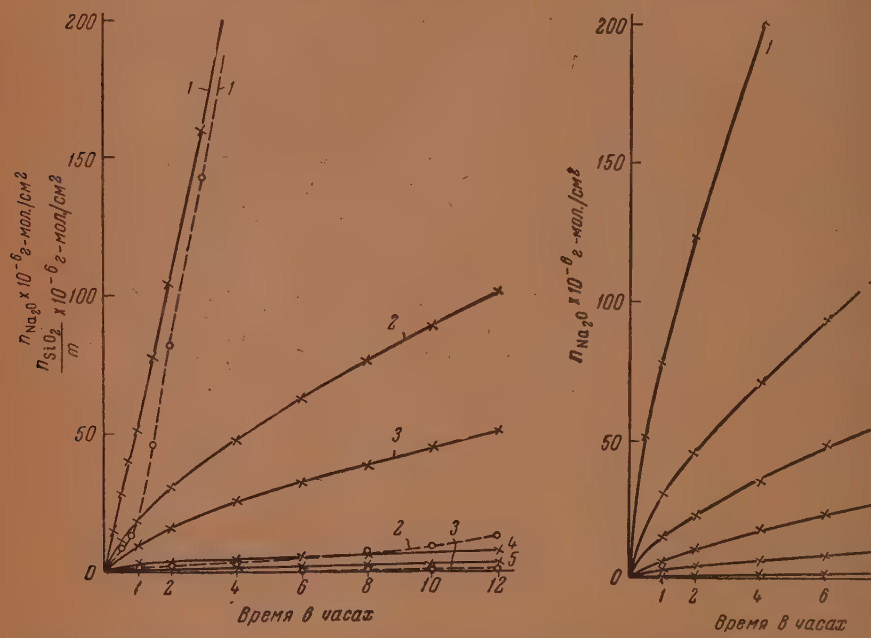
Взаимодействие стеклообразных силикатов натрия с водой при 40°

Молярное отношение $Na_2O : SiO_2$	Показатели	Время											
		минуты						часы					
		2,5	5	7,5	10	15	30	1	2	4	6	8	12
1 : 1	$n_{Na_2O} \cdot 10^{-6}$	458	1030	1470	—*	—	—**	12000***	—	—	—	—	—
	$n_{SiO_2} \cdot 10^{-6}$	450	1040	1500	—	—	—	12000***	—	—	—	—	—
	α	1,0	1,0	1,0	—	—	—	1,0	—	—	—	—	—
1 : 1,4	$n_{Na_2O} \cdot 10^{-6}$	15	34	—	72	108	218	439	—	—	—	—	—
	$n_{SiO_2} \cdot 10^{-6}$	18	46	—	100	152	304	605	—	—	—	—	—
	α	0,86	0,97	—	0,99	1,00	1,00	1,0	—	—	—	—	—
1 : 1,7	$n_{Na_2O} \cdot 10^{-6}$	3,6	6,4	—	8,2	14	28	51	104	220	342	—	—
	$n_{SiO_2} \cdot 10^{-6}$	1,6	2,8	—	4,6	7,2	15	33	140	350	566	—	—
	α	0,26	0,26	—	0,33	0,30	0,31	0,38	0,79	0,94	0,97	—	—
1 : 2	$n_{Na_2O} \cdot 10^{-6}$	1,7	2,8	—	4,9	6,6	11	18	30	47	62	76	101
	$n_{SiO_2} \cdot 10^{-6}$	0,07	0,25	—	0,66	1,2	2,3	3,2	4,2	5,8	9,3	13	26
	α	0,02	0,04	—	0,07	0,09	0,10	0,09	0,07	0,06	0,08	0,09	0,13
1 : 2,3	$n_{Na_2O} \cdot 10^{-6}$						5,1	9,1	15	25	32	38	51
	$n_{SiO_2} \cdot 10^{-6}$						0,12	0,24	0,54	0,83	1,0	1,3	2,1
	α						0,010	0,011	0,014	0,015	0,014	0,015	0,018
1 : 3	$n_{Na_2O} \cdot 10^{-6}$							1,6	2,5	3,6	4,7	5,5	7,2
	$n_{SiO_2} \cdot 10^{-6}$							0,040	0,046	0,065	0,078	0,092	0,11
	α							0,008	0,006	0,006	0,006	0,006	0,005
1 : 4	$n_{Na_2O} \cdot 10^{-6}$							0,75	0,93	1,2	1,4	1,6	2,0
	$n_{SiO_2} \cdot 10^{-6}$							0,016	0,017	0,022	0,030	0,038	0,040
	α							0,005	0,005	0,005	0,005	0,006	0,005
1 : 6	$n_{Na_2O} \cdot 10^{-6}$							0,30	0,38	0,48	0,55	0,61	0,69
	$n_{SiO_2} \cdot 10^{-6}$							0,009	—	0,012	0,011	0,012	0,013
	α							0,005	—	0,004	0,003	0,003	0,003

* Далее нельзя величину поверхности считать равной ее начальному значению.
** Весь образец растворился.
*** Экстраполяция.

вой кислоты облегчает переход в раствор Na_2O и увеличивает тем самым толщину этого слоя. В результате устанавливается равновесие, при котором толщина пленки увеличивается за счет перехода в раствор Na_2O почти настолько же, насколько она уменьшается за счет растворения кремневой кислоты с поверхности. Происходит как бы растворение стекла, которое протекает таким образом, что на поверхности его все время остается слой кремневой кислоты, вследствие чего величина α приближается к единице лишь асимптотически.

Опыты с бисиликатом натрия при 25 и 40° показали, что величина α составляет 0,02—0,13; пленка кремневой кислоты уже более прочна и тормозящее действие, оказываемое ею на переход в раствор Na_2O, проявляется вполне отчетливо. В случае силикатов с бо́льшим содержанием кремнезема при 40° в раствор переходит лишь весьма незначительная доля кремневой кислоты (α = 0,02—0,003) и основная масса образо-



Фиг. 2. Взаимодействие стеклообразых силикатов натрия с водой при 40°: 1 — $Na_2O \cdot 1{,}7\ SiO_2$; 2—$Na_2O \cdot 2SiO_2$; 3—$Na_2O \cdot 2{,}3SiO_2$; 4—$Na_2O \cdot 3SiO_2$; 5—$Na_2O \cdot 4SiO_2$; ×—×—n_{Na_2O}; ○—○— $\frac{n_{SiO_2}}{m}$

Фиг. 3. Взаимодействие стеклообразных силикатов натрия с 0,1 N соляной кислотой: 1 — $Na_2O \cdot 1{,}7\ SiO_2$; 2 — $Na_2O \cdot 2SiO_2$; 3 — $Na_2O \cdot 2{,}3\ SiO_2$; 4 — $Na_2O \cdot 2{,}6SiO_2$; 5— $Na_2O \cdot 3SiO_2$; 6 — $Na_2O \cdot 4SiO_2$

вавшейся кремневой кислоты остается на поверхности. При повышении температуры до 100° количество переходящих в раствор компонентов (особенно SiO_2) значительно

Таблица 4

Взаимодействие стеклообразных силикатов натрия с водой*

Показатели	$Na_2O : SiO_2$				
	1 : 2	1 : 2.3	1 : 3	1 : 4	1 : 6
$n_{Na_2O} \cdot 10^{-6}$	3200	990	69	5,8	1,4
$n_{SiO_2} \cdot 10^{-6}$	6400	2200	102	1,4	0,12
α	1,0	0,97	0,49	0,060	0,014

* Температура опытов 100°, длительность 1 час.

повышается (см. табл. 4), в результате чего величина α растет, указывая, в случае менее устойчивых силикатов, например $Na_2O \cdot 2SiO_2$, на переход от выщелачивания к растворению.

Было установлено, что при взаимодействии силикатов натрия с водой вся переходящая в раствор кремневая кислота находится в молекулярной степени дисперсности и определяется колориметрическим методом без предварительной обработки.

Взаимодействие силикатов натрия с растворами соляной кислоты

Было изучено взаимодействие 6 силикатов натрия с 0,1 *N* раствором соляной кислоты при 40°. В целях выяснения влияния концентрации кислоты на разрушаемость силикатов натрия было исследовано воздействие на силикат натрия молекулярного состава $Na_2O \cdot 2{,}6SiO_2$ 0,01, 0,1 и 1*N* растворов соляной кислоты. Длительность опытов 8 час. Пробы отбирались через 1, 2, 4, 6 и 8 час. Результаты по взаимодействию исследованных силикатов натрия с растворами кислот приводятся в табл. 5 и на фиг. 3. Как видно из этих данных, переход в раствор Na_2O из силикатов резко падает по мере повышения содержания SiO_2 в исходном силикате, как и при взаимодействии с водой. Абсолютные значения переходящих в раствор количеств Na_2O выше при взаимодействии с растворами кислот, чем при взаимодействии с водой. Начиная с силиката состава $Na_2O \cdot 4SiO_2$, количества переходящих в раствор Na_2O становятся весьма малы, не превышают $2 \cdot 10^{-6}$ г-мол/см² за 8 час. и в случае воды, и в случае кислот. Характерно для воздействия кислот более резкое отставание перехода в раствор кремневой кислоты от перехода Na_2O. Даже для такого неустойчивого силиката, как $Na_2O \cdot 1{,}7SiO_2$, при 4-часовом воздействии кислоты на поверхности остается значительный слой кремневой кислоты и $\alpha = 0{,}227$, в то время как при воздействии воды в этих же условиях α приближается к единице и вышеуказанный силикат практически растворяется.

Таблица 5

Взаимодействие стеклообразных силикатов натрия с растворами соляной кислоты при 40°

Молярное отношение $Na_2O : SiO_2$	Концентрация кислоты в *N*	Показатели	Время в часах					
			0,5	1	2	4	6	8
1 : 1,7	0,1	$n_{Na_2O} \cdot 10^{-6}$	51,6	78,1	122,6	200,6	—	—
		$n_{SiO_2} \cdot 10^{-6}$	0,3	0,7	5,4	77,8	—	—
		α	0,003	0,005	0,026	0,227	—	—
1 : 2,0	0,1	$n_{Na_2O} \cdot 10^{-6}$		29,9	46,5	71,1	94,2	108,9
		$n_{SiO_2} \cdot 10^{-6}$		0,02	0,03	0,1	0,2	0,3
		α		0,0003	0,0003	0,0007	0,001	0,001
1 : 2,3	0,1	$n_{Na_2O} \cdot 10^{-6}$	—	14,9	22,4	35,3	48,4	57,2
		$n_{SiO_2} \cdot 10^{-6}$	—	0	0	0	0	0
		α	—	0	0	0	0	0
1 : 2,6	0,01	$n_{Na_2O} \cdot 10^{-6}$	—	5,6	9,6	16,8	22,3	26,5
		$n_{SiO_2} \cdot 10^{-6}$	—	0	0	0	0	0
		α	—	0	0	0	0	0
1 : 2,6	0,1	$n_{Na_2O} \cdot 10^{-6}$	—	6,0	10,2	18,5	22,8	28,2
		$n_{SiO_2} \cdot 10^{-6}$	—		0	0	0	0
		α	—	0	0	0	0	0
1 : 2,6	1	$n_{Na_2O} \cdot 10^{-6}$	—	4,5	8,3	16,2	20,9	25,4
		$n_{SiO_2} \cdot 10^{-6}$	—	0	0	0	0	0
		α	—	0	0	0	0	0
1 : 3,0	0,1	$n_{Na_2O} \cdot 10^{-6}$	—	2,7	4,3	5,7	8,1	10,0
		$n_{SiO_2} \cdot 10^{-6}$	—	0	0	0	0	0
		α	—	0	0	0	0	0
1 : 4,0	0,1	$n_{Na_2O} \cdot 10^{-6}$	—	0,7	1,0	1,2	1,5	1,7
		$n_{SiO_2} \cdot 10^{-6}$	—	0	0	0	0	0
		α	—	0	0	0	0	0

При воздействии растворов соляной кислоты на силикат $Na_2O \cdot 2{,}3SiO_2$ и на более высококремнеземистые силикаты кремневая кислота в растворе вовсе не была обнаружена. В то же время, при взаимодействии с водой кремневая кислота была найдена в растворе даже для силиката $Na_2O \cdot 6SiO_2$.

Как видно из табл. 5, изменение концентрации соляной кислоты от 0,01 до 1 *N* практически не влияет на количества переходящих в раствор Na_2O из силиката состава $Na_2O \cdot 2{,}6SiO_2$

Обсуждение результатов

Зависимость количеств перешедших в раствор компонентов от содержания кремнезема в силикатах натрия при взаимодействии с водой и растворами соляной кислоты приводится на фиг. 4 и 5. Как видно из этих фигур, в случае воды характер зависимости выражается сходными плавными кривыми

При воздействии растворов соляной кислоты при 40° зависимость между логарифмом количества перешедшей в раствор Na_2O и молярным содержанием в стеклах SiO_2 близка к линейной (фиг. 5). Как в случае воды, так и в случае кислот на кривых не было обнаружено заметных отклонений для составов, соответствующих инвариантным точкам на диаграмме состояния системы Na_2O — SiO_2. Из приведенных данных видно, что особенно сильно сказывается влияние увеличения содержания кремнезема на уменьшение выщелачиваемости натриево-силикатных стекол на мало устойчивых силикатах. Дальнейшее увеличение содержания кремнезема оказывает не столь сильное влияние. Найденные некоторыми исследователями [7], изучавшими устойчивость в воде натриево- и калиево-силикатных стекол линейная логарифмическая зависимость между количеством перешедшей в раствор щелочи и количеством молей SiO_2 в составе стекол и отклонения у точки, соответствующей бисиликату, в наших опытах не подтвердились.

Процесс взаимодействия стеклообразных силикатов натрия с водными растворами весьма сложен и зависит от ряда факторов. Основными из них, определяющими скорость разрушения силикатов натрия, являются: состояние кремнезема в исходном стекле, концентрация водородных ионов в воздействующем растворе, толщина и структура защитного поверхностного слоя. Последняя, повидимому, в значительной степени определяется состоянием кремнезема в исходном стекле.

Как видно из приведенных данных, в силикатах натрия, характеризующихся относительно высоким содержанием кремнезема и, следовательно, относительно большим количеством непосредственно связанных друг с другом кремнекислородных тетраэдров, происходит преимущественно процесс выщелачивания окиси натрия при взаимодействии с водой. Образовавшийся вследствие обмена ионов натрия на ионы водорода щелочной раствор не в состоянии сильно разрушить прочный каркас, свидетельством чего являются незначительные количества в растворе SiO_2.

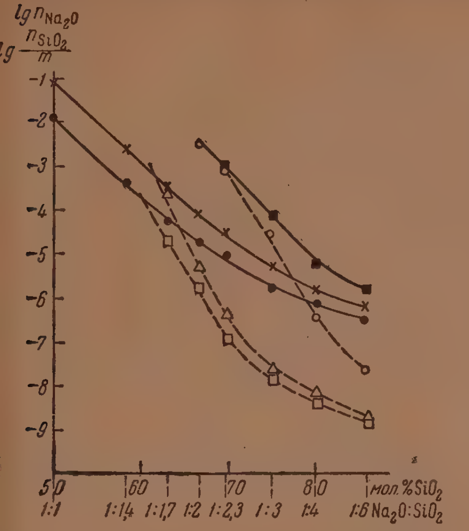
В случае таких силикатов, как $Na_2O \cdot 1{,}4SiO_2$, $Na_2O \cdot 1{,}7SiO_2$, а при повышении температуры и $Na_2O \cdot 2SiO_2$, обладающих относительно слабо полимеризованным каркасом, образование щелочи в растворе приводит к переходу в него SiO_2 из поверхностного защитного слоя в молекулярной степени дисперсности и в конечном счете происходит как бы растворение стекла.

Большое влияние на вторичный процесс растворения кремневой кислоты с поверхности оказывает изменение температуры. На фиг. 6 приводится зависимость доли кремневой кислоты α, перешедшей в раствор при взаимодействии стеклообразных силикатов натрия с водой в течение 1 часа, от состава и температуры. Как видно из фиг. 4 и 6 с повышением температуры значительно увеличиваются количества перешедших в раствор компонентов, при этом граница области растворимых силикатов сдвигается в сторону большего содержания кремнезема в исходном стекле.

Влияние концентрации водородных ионов на переход ионов натрия из стекла в результате обмена видно из сопоставления наших данных по выщелачиванию водой и растворами кислот. В последнем случае значительно большие количества Na_2O переходят в раствор с поверхности исследованных силикатов, что связано с резким повышением концентрации водородных ионов при переходе от воды к растворам кислот. При изменении концентрации воздействующей кислоты в пределах от 0,01 до 1 *N* не происходит столь резкого изменения концентрации водородных ионов, поэтому существенной разницы в выщелачивании силиката $Na_2O \cdot 2{,}6SiO_2$ при обработке этими кислотами не наблюдалось. Как указывалось выше, в случае воздействия растворов кислот на исследованные силикаты имеет место процесс выщелачивания. Переходящая в раствор щелочь, вследствие большого избытка применяемых в опытах растворов кислоты, мало меняет концентрацию водородных ионов в них. Растворы с высокой концентрацией водородных ионов, способствуя полимеризации кремневой кислоты, слабо действуют на защитный поверхностный слой, вследствие чего при воздействии кислот в растворе не обнаруживается кремневой кислоты даже в случае силикатов с не особенно высоким содержанием кремнезема.

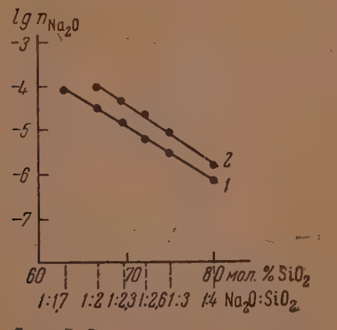
Толщина остаточного слоя кремневой кислоты на поверхности силикатов натрия меняется со временем весьма различно в зависимости от исходного состава и от воздействующего реагента, что иллюстрируется кривыми фиг. 7. Эти кривые рассчитаны из данных табл. 4 и 5 по приведенной выше формуле.

В случае состава $Na_2O \cdot 1{,}7SiO_2$ толщина остаточного слоя вначале быстро растет, однако в дальнейшем в результате растворения кремневой кислоты начинает уменьшаться. Таким образом, пленка кремневой кислоты в этом случае непрочна и не в состоянии защитить силикат от взаимодействия с раствором. Указанная кривая также

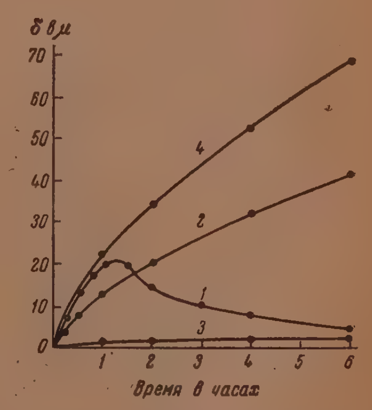


Фиг. 4. Зависимость количества компонентов, перешедших в раствор при взаимодействии с водой стеклообразных силикатов натрия от состава:
—•— — lg n_{Na_2O}, 40°, 1 час; —×——lg n_{Na_2O}, °, 6 час.; —■— — lg n_{Na_2O}, 100°, 1 час.; —□— lg $\frac{n_{SiO_2}}{m}$ 40°, 1 час; —△— lg $\frac{n_{SiO_2}}{m}$, 40°, 6 час.; —○— lg $\frac{n_{SiO_2}}{m}$ 100°, 1 час

Фиг. 6. Зависимость доли кремневой кислоты α, перешедшей в раствор за 1 час взаимодействия с водой стеклообразных силикатов натрия от состава и температуры: *1* — 25°; *2* — 40°; *3* — 100°



Фиг. 5. Зависимость количества Na_2O, перешедшей в раствор при взаимодействии силикатов натрия с 0,1 *N* соляной кислотой от состава: *1* — 1 час; *2* — 6 час.



Фиг. 7. Зависимость толщины остаточного слоя кремневой кислоты для некоторых силикатов натрия от времени при 40°: *1* — $Na_2O \cdot 1{,}7SiO_2$ в воде; *2* — $Na_2O \cdot 2SiO_2$ в воде; *3* — $Na_2O \cdot 4SiO_2$ в воде; *4* — $Na_2O \cdot 2SiO_2$ в 0,1 *N* HCl

наглядно иллюстрирует то, что первичным процессом взаимодействия является переход в раствор Na_2O (точнее, обмен ионов натрия стекла на ионы водорода раствора). Растворение же остаточной пленки кремневой кислоты определятся в основном щелочностью раствора и значительно отстает по времени от момента ее образования, что свидетельствует о вторичном характере этого процесса.

В опытах с бисиликатом натрия при 40° наблюдается непрерывный рост толщины пленки. Однако и эта пленка является, повидимому, недостаточно плотной и количества переходящей в раствор Na_2O сравнительно еще очень велики. С увеличением содержания кремнезема в стекле толщина остаточного слоя кремневой кислоты уменьшается, а ее относительное возрастание в ходе опыта становится менее значительным, как это видно на примере стекла $Na_2O \cdot 4SiO_2$. Так как при взаимодействии с водными растворами силикатов натрия с повышенным содержанием кремнезема процесс состоит в основном из выщелачивания из поверхности Na_2O, то толщина остаточного слоя кремневой кислоты в этих случаях практически становится равной толщине вступающего во взаимодействие слоя стекла.

Толщина остаточного слоя кремнезема на поверхности силикатов натрия больше при воздействии растворов кислот, нежели в случае взаимодействия с водой. Однако защитное действие этого слоя зависит не только от толщины его, а и от структуры, которая, вероятно, определяется состоянием кремнезема в исходном силикате. Увеличение содержания кремнезема в силикатах натрия, повидимому, приводит к упрочнению связей натрий — кислород, т. е. к уменьшению активности ионов натрия в стекле, что затрудняет их переход в раствор из стекла.

ВЫВОДЫ

1. Изучено взаимодействие с водой и растворами соляной кислоты стеклообразных силикатов натрия, по составу, соответствующих инвариантным точкам на диаграмме состояния системы $Na_2O — SiO_2$ и промежуточным точкам, а также силикатов натрия с повышенным содержанием кремнезема.

2. Процесс взаимодействия силикатов натрия с водой распадается на 2 стадии: обмен ионов натрия стекла на ионы водорода раствора, в результате чего на поверхности образуется остаточный слой кремневой кислоты, составляющий вместе с кремнеземом исходного стекла защитный слой на его поверхности, и взаимодействие защитного слоя с образовавшимся щелочным раствором, вызывающее растворение кремневой кислоты с поверхности.

3. Для силикатов натрия с низким содержанием кремнезема между первичной и вторичной реакциями равновесие со временем устанавливается таким образом, что в результате происходит как бы растворение стекла. Для высококремнеземистых силикатов натрия основным процессом является выщелачивание Na_2O из стекла.

4. При взаимодействии силикатов натрия с растворами соляной кислоты происходит более резкое отставание перехода в раствор SiO_2 от Na_2O, чем в случае воды. Для стекол с более высоким содержанием кремнезема, нежели в бисиликате, SiO_2 в растворе вовсе не был обнаружен.

5. Зависимость логарифма количеств перешедших в раствор компонентов от молекулярного процента кремнезема в стекле во всем изученном интервале составов выражается плавными кривыми или прямыми (в случае воздействия кислоты) без существенных отклонений для составов, соответствующих инвариантным точкам на диаграмме состояние $Na_2O — SiO_2$.

6. С повышением температуры значительно увеличиваются количества переходящих в раствор компонентов, при этом граница области растворимых силикатов сдвигается в сторону большего содержания кремнезема в исходном стекле.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
27. IX. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. П. Никольский, Ж. физ. хим. 10, № 3, 495 (1937).
2. И. В. Гребенщиков, А. Г. Власов, Б. С. Непорент, Н. В. Суйковская, Просветление оптики, ОГИЗ, Гостехиздат, 1946.
3. V. Dimbleby a. Turner, J. Soc. Gl. Techn. 10, 304 (1926).
4. А. И. Крупкин, Зав. лаб., № 1, 31 (1950).
5. М. М. Пирютко и Ю. А. Шмидт, Изв. АН СССР, ОХН, № 4, 607 (1953).
6. Ю. И. Усатенко и Н. Я. Орлова, Зав. лаб. 15, № 11, 1365 (1949).
7. Taro Moriya, J. Japan Ceram Assoc. 52, (618), 227 (1944); J. Am. Ceram. Soc. 33, № 6, 121 (1950).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 4

М. М. ПИРЮТКО и Ю. А. ШМИДТ

СОСТОЯНИЕ КРЕМНЕВОЙ КИСЛОТЫ В РАСТВОРЕ И МЕТОДЫ ЕЕ КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Колориметрическое определение кремния, основанное на образовании желтого кремнемолибденового комплекса $H_8[Si(Mo_2O_7)_6]$, получило за последнее время широкое распространение [1, 2]. Однако, несмотря на большое число исследований, относящихся к методике определения кремневой кислоты, вопрос о влиянии формы, в которой кремневая кислота находится в растворе, на результаты ее определения колориметрическим методом остается пока недостаточно изученным.

Кремневая кислота может существовать в растворе как в виде сравнительно простых ионов или молекул, так и в виде более сложных полимерных частиц коллоидной степени дисперсности. В зависимости от условий равновесие между этими формами может быть смещено в ту или иную сторону. В литературе имеются указания, что колориметрическое определение кремневой кислоты с молибдатом аммония возможно только в первом случае; коллоидная же кремневая кислота не может быть определена полностью при применении обычной методики. Несмотря на то что это обстоятельство может играть существенную роль при колориметрическом определении кремневой кислоты, оно не всегда учитывается.

Настоящая работа была предпринята в связи с ведущимися в институте исследованиями, которые потребовали определения малых количеств кремневой кислоты в растворах различного состава и различной кислотности. Для решения этой задачи мы считали необходимым изучить условия перехода кремневой кислоты в «колориметрически не определяемую» форму и проверить описанные в литературе методы, позволяющие определять общее количество присутствующей в растворе кремневой кислоты, независимо от ее состояния.

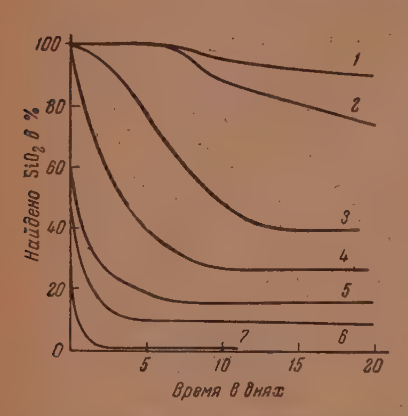
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для определения содержания кремневой кислоты в растворе нами применялась следующая методика. Заданный объем исследуемого раствора помещался в мерную колбу на 25 мл, подкислялся нужным количеством 2 N соляной кислоты с таким расчетом, чтобы окончательная ее концентрация была приблизительно 0,1 N, затем добавлялся 1 мл 5%-ного раствора молибдата аммония; раствор доводился до метки и через 20 мин. колориметрировался. Работа велась на фотоэлектроколориметре ФЭК-М. Точность методики составляла ±2%.

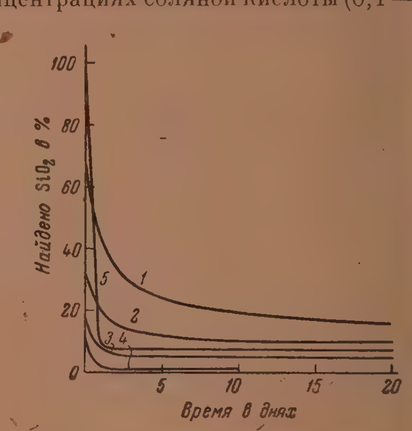
Опыты, имевшие целью выяснить влияние степени полимеризации кремневой кислоты на результаты колориметрического определения, производились следующим образом. Заданные объемы стандартного раствора кремнекислого натрия, приготовленного путем растворения в воде сплавленной с содой навески кремнезема, подкислялись определенным количеством соляной кислоты. Таким образом были получены растворы с заданными концентрациями кремневой и соляной кислот. Концентрация кремневой кислоты выражалась нами в виде содержания

SiO_2 в г/мл и варьировалась в пределах от $1 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-2}$ г/мл SiO_2. Концентрация соляной кислоты изменялась в пределах от 0,1 до 5 N. Растворы хранились в парафинированных колбах. Через определенные промежутки времени отбирались пробы растворов и разбавлялись до удобных для колориметрирования концентраций.

Опыт показал, что при концентрации SiO_2 $1 \cdot 10^{-4}$ г/мл и менее при любой кислотности раствора не наблюдается перехода кремневой кислоты в «колориметрически не определяемую» форму, т. е. полимеризация кремневой кислоты практически не имеет места. При большей концентрации кремневой кислоты количество ее, найденное в растворе, как правило, меньше истинного ее содержания. Для растворов, содержащих $3—5 \cdot 10^{-4}$ г/мл SiO_2 при небольших концентрациях соляной кислоты (0,1—0,2 N), происходит постепенное уменьшение количеств кремневой кислоты, найденных в растворе колориметрическим методом. С повышением концентрации соляной кислоты до 0,5 N и выше скорость перехода кремневой кислоты в колориметрически не определяемую форму увеличивается. При этом значительное уменьшение найденных количеств кремневой кислоты наблюдается в течение первых дней, в дальнейшем же эти количества для каждой данной кислотности становятся практически постоянными (фиг. 1).



Фиг. 1. Количества кремневой кислоты, найденные при колориметрическом определении ее из кислых растворов, в процентах от истинной концентрации, равной $5 \cdot 10^{-4}$ г/мл SiO_2. Концентрации соляной кислоты: *1* — 0,1 N; *2* — 0,2 N; *3* — 0,5 N; *4* — 1 N, *5* — 2 N; 6 — 3 N и *7* — 5 N.



Фиг. 2. Количества кремневой кислоты, найденные при колориметрическом определении ее из кислых растворов в процентах от истинной концентрации, равной $2 \cdot 10^{-3}$ г/мл SiO_2. Концентрации соляной кислоты: *1* — 0,1 N; *2* — 0,5 N; *3* — 2N; 4—5N; *5* — нейтральный раствор

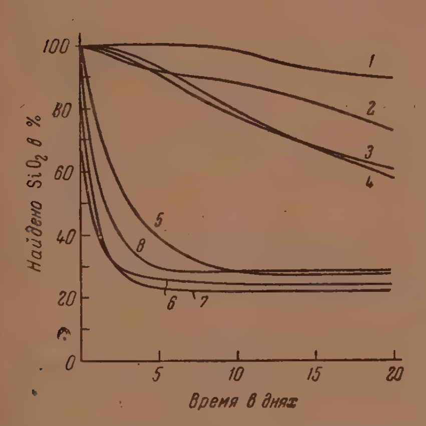
Опыты при концентрациях $1 \cdot 10^{-3}$—$1 \cdot 10^{-2}$ г/мл SiO_2 показали, что увеличение концентрации кремневой кислоты ускоряет переход ее в колориметрически не определяемую форму, в связи с чем он резко проявляется даже при небольшой кислотности. На фиг. 2 изображены кривые, характерные для этого интервала концентраций кремневой кислоты.

Опыты с раствором, доведенным, по возможности, точно до нейтральной реакции, показали, что его поведение отличается от поведения других растворов; уже через сутки после приготовления из раствора выпали хлопья. Колориметрическое определение обнаружило в растворе лишь 7% кремневой кислоты от исходного количества.

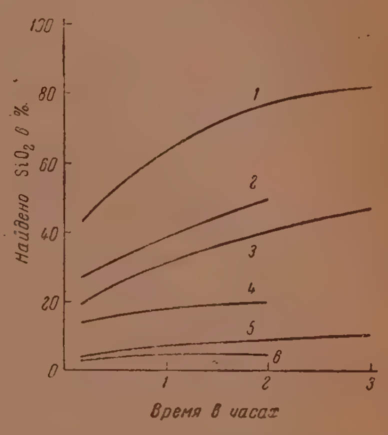
Для исследования влияния хлоридов натрия, кальция и алюминия на скорость перехода кремневой кислоты в колориметрически не определяемую форму было приготовлено четыре серии растворов. Во всех

растворах концентрация кремневой кислоты составляла $5\cdot10^{-4}$ г/мл, кислотность растворов — 0,1, 0,5 и 1 N. Кроме того, растворы второй серии содержали $4\cdot10^{-2}$ г/мл NaCl, третьей серии $4\cdot10^{-2}$ г/мл $CaCl_2$ и четвертой серии $3{,}8\cdot10^{-2}$ г/мл $AlCl_3$.

Результаты этих опытов, приведенные на фиг. 3, показывают, что при небольших кислотностях раствора присутствие солей ускоряет переход кремневой кислоты в колориметрически не определяемую форму и увеличивает долю ее, находящуюся в неопределяемом состоянии. При увеличении кислотности (до 1 N) влияние солей сказывается только в некотором ускорении процесса полимеризации, но почти не изменяет состояния равновесия.



Фиг. 3. Влияние солей на количества кремневой кислоты, найденные при колориметрическом определении ее из кислых растворов. Истинная концентрация $5\cdot10^{-4}$ г/мл SiO_2; *1* — 0,1 N HCl; *2* — 0,1 N HCl + $3{,}8\cdot10^{-2}$ 10^{-2} г/мл $AlCl_3$; *3* — 0,1 N HCl + $4\cdot10^{-2}$ г/мл $CaCl_2$; *4* — 0,1 N HCl + $4\cdot10^{-2}$ г/мл NaCl; *5* — 1 N HCl; *6* — 1 N HCl + $3{,}8\cdot10^{-2}$ г/мл $AlCl_3$; *7* — 1 N HCl + $4\cdot10^{-2}$ г/мл $CaCl_2$; *8* — 1 N HCl + $4\cdot10^{-2}$ г/мл NaCl



Фиг. 4. Рост интенсивности окраски во времени после прибавления реактивов. Истинная концентрация $2\cdot10^{-3}$ г/мл SiO_2; *1* — 0,1 N HCl через сутки; *2* — 0,1 N HCl через 4 дня; *3* — 0,5 N HCl через сутки; *4* — 0,5 N HCl через 4 дня; *5* — 3 N HCl через сутки; *6* — 3 N HCl через 4 дня

Таким образом, мы видим, что при каждой кислотности раствора в нем через некоторое время устанавливается равновесие между определяемой и колориметрически не определяемой формами кремневой кислоты, далее практически не изменяющееся. Концентрации кремневой кислоты, остающейся в определяемой форме, при установившемся равновесии зависят, как показывают приведенные в табл. 1 данные, от кислотности раствора и не зависят от исходной концентрации кремневой кислоты.

При колориметрировании растворов кремневой кислоты, не подвергавшихся старению в кислой среде, интенсивность окраски раствора, достигнув через 15—20 мин. после добавления реактивов максимального значения, остается в течение определенного времени постоянной. Однако при определении кремневой кислоты из «состарившихся» кислых растворов нами замечено, что интенсивность окраски колориметрируемого раствора после добавления реактивов непрерывно возрастает.

Для исследования этого явления были поставлены специальные опыты, результаты которых приведены на фиг. 4. По мере старения растворов увеличение интенсивности окраски становится менее заметным. Увели-

Таблица 1

Равновесные концентрации колориметрически определяемой кремневой кислоты в кислых растворах

Концентрация SiO_2 в г/мл	$3 \cdot 10^{-4}$		$5 \cdot 10^{-4}$		$1 \cdot 10^{-3}$		$2 \cdot 10^{-3}$	
	Найдено SiO_2							
Кислотность раствора в N	в %	в г/мл·10^{-4}	в %	в г/мл·10^{-4}	в %	в г/мл·10^{-4}	в %	г/мл·10^{-4}
0,1	—	—	87	4,4*	—	—	16	3,2
0,2	—	—	74	3,7*	—	—	14	2,8
0,5	—	—	39	1,95	20	2,03	10	2,00
1,0	~50	~1,5	27	1,35	14	1,38	7	1,40
2,0	28	0,83	17	0,85	8	0,77	4	0,80
3,0	—	—	9	0,45	—	—	2	0,40

* Равновесие не было достигнуто.

чение кислотности раствора также уменьшает скорость возрастания интенсивности окраски со временем. Так же действует уменьшение начальной концентрации кремневой кислоты.

Разбавление раствора и выдерживание его в течение нескольких часов до добавления реактивов приводит к небольшому увеличению интенсивности окраски по сравнению с растворами, к которым реактивы добавлялись сразу после разбавления. С увеличением кислотности, а также по мере старения растворов этот эффект увеличения интенсивности значительно уменьшается. Так как интенсивность окраски при колориметрировании «состарившихся» кислых растворов со временем непрерывно увеличивается, сопоставление проделанных опытов производилось во всех случаях на основании результатов, полученных через 20 мин. после прибавления реактивов.

Результаты приведенных опытов показывают, что в кислых растворах кремневой кислоты происходит ее полимеризация, т. е. переход из молекулярно-дисперсной в коллоидно-дисперсную форму, чем и объясняется уменьшение количеств кремневой кислоты, найденных в растворе колориметрическим методом. Равновесие между молекулярно-дисперсной и колориметрически не определяемой коллоидно-дисперсной формами кремневой кислоты подвижно и стремится к пределу, определяемому главным образом кислотностью среды. Введение в раствор молибдата аммония приводит к связыванию молекулярно-дисперсной кремневой кислоты в кремнемолибденовый комплекс; вследствие этого равновесие может смещаться в сторону перехода части коллоидной кремневой кислоты в колориметрически определяемую форму. Так как количество кремневой кислоты, находящейся в коллоидной форме, относительно велико, то переход небольшой ее части в колориметрируемую форму вызывает значительное увеличение интенсивности окраски, хотя найденные при этом количества все же остаются значительно ниже действительного содержания кремневой кислоты.

С ростом концентрации кремневой кислоты количество ее, находящееся в коллоидной форме, возрастает, что благоприятствует возрастанию интенсивности окраски в ходе определения. Напротив, увеличение кислотности и старение раствора приводят, вероятно, к образованию более крупных и труднее распадающихся комплексов, в результате чего уменьшается скорость нарастания интенсивности окраски со временем. Конечно, колориметрическое определение не позволяет строго количественно харак-

теризовать соотношение между молекулярно-дисперсной и коллоидно-дисперсной формами кремневой кислоты, так как само оно несколько смещает равновесие между ними. К тому же, между этими двумя крайними состояниями в растворе существует непрерывный ряд промежуточных состояний. На основании колориметрического определения нельзя также делать количественных заключений относительно степени полимеризации кремневой кислоты, находящейся в коллоидно-дисперсном состоянии.

Тем не менее, сопоставления, основанные на результатах колориметрических определений, позволяют сделать ряд выводов относительно старения кислых растворов кремневой кислоты и влияния на это старение ряда факторов. Следует также отметить, что сделанные нами выводы хорошо согласуются с результатами электрономикроскопического исследования SiO_2-золей, проведенного Берестневой и Каргиным [4].

Таким образом, непосредственное колориметрическое определение кремневой кислоты не всегда дает истинное ее количество. Для определения в растворе всей кремневой кислоты, независимо от того, в каком состоянии она находится, необходима дополнительная обработка раствора. В литературе описаны методы, основанные на нагревании растворов с добавлением $NaHCO_3$ [1] или фтористого натрия [5]. В нашей работе растворы нагревались после добавления соды или щелочи. Первый способ имеет то преимущество, что получить соду, содержащую достаточно малые количества кремневой кислоты, значительно легче. Однако выделение CO_2 при подщелачивании раствора содой (а тем более $NaHCO_3$) и обратном его подкислении перед определением затрудняет ряд операций. Обработка раствора щелочью свободна от этого недостатка.

Методика определения кремневой кислоты в том случае, когда часть ее присутствует в колориметрически не определяемой форме, такова: исследуемый раствор в платиновом тигле нейтрализуется раствором соды или щелочи, после чего добавляется избыток, достаточный для получения 0,1—0,2 N концентрации. Если раствор содержит большое количество хлористого натрия ($\sim$8%), количество вводимой соды или щелочи должно быть увеличено до получения 0,5—0,8 N концентрации. Пипетка, которой отмеривалась сода или щелочь, немедленно тщательно промывается дестиллированной водой, в противном случае при последующих определениях будут получены завышенные результаты. Раствор нагревается 8—10 мин. на водяной бане и после охлаждения подкисляется в тигле с таким расчетом, чтобы окончательная кислотность была приблизительно децинормальной. После подкисления раствор переносится в мерную колбу, которая после добавления реактива доводится до метки. Холостая проба не требует нагревания и приготовляется путем введения в мерную колбу сначала нужного количества кислоты, затем того же количества соды или щелочи, какое было добавлено к исследуемому раствору, и молибдата аммония. Растворы соды или щелочи должны быть проверены на содержание кремневой кислоты и должны храниться в парафинированной колбе. Вместо платиновых тиглей можно употреблять серебряные, но перед определением их следует прокипятить с водой для удаления образующихся на поверхности следов окиси серебра.

Проверка методики на чистых растворах кремневой кислоты показала, что можно вполне удовлетворительно определять кремневую кислоту, независимо от того, в какой форме она находится. В случае раствора, содержавшего $1 \cdot 10^{-2}$ г/мл SiO_2 в 1 N HCl, мы могли наблюдать, что даже тогда, когда раствор в результате старения приобрел сильную опалесценцию, колориметрическое определение после обработки содой дало правильные результаты. В качестве иллюстрации мы приводим определения кремневой кислоты в ходе старения одного из растворов (табл. 2). Совпадение полученных результатов с начальной концентрацией удовлетворительное, хотя непосредственное определение дает сильно заниженные значения.

Аналогичные результаты были получены нами также и при всех других концентрациях кремневой и соляной кислот. Точность методики составила приблизительно ±3%.

Значительно сложнее обстоит дело в том случае, когда в растворе, кроме кремневой кислоты, присутствуют другие элементы. Способ переведения кремневой кислоты в колориметрически определяемую форму в этом случае должен выбираться с учетом поведения отдельных элементов в процессе обработки раствора. Так, в присутствии алюминия обработка раствора содой не дает правильных результатов, так как выпадающий при этом гидрат окиси алюминия препятствует полному переходу кремневой кислоты в колориметрируемую форму, увлекая часть ее в осадок. В то же время добавление щелочи в количестве, достаточном для полного растворения гидрата окиси алюминия, позволяет получить вполне удовлетворительные результаты. Некоторые из полученных нами в этом случае данных приведены в табл. 3.

Таблица 2

Определение истинного содержания кремневой кислоты в «состарившемся» кислом растворе путем добавления соды и нагревания

Концентрация SiO_2 $1\cdot10^{-3}$ в г/мл; кислотность — 1 *N* HCl

Время в днях	Найдено SiO_2 в г/мл$\cdot10^{-3}$: прямое определение	Найдено SiO_2 в г/мл$\cdot10^{-3}$: после добавления соды
1	0,240	1,03
		0,97
2	0,190	1,00
		1,01
5	0,185	1,02
		0,98
10	0,158	1,01
		1,03
15	0,142	0,99
		0,99
24	0,138	1,00
		1,03
30	0,138	1,01
		0,99

Таблица 3

Определение истинного содержания кремневой кислоты в «состарившемся» в присутствии алюминия кислом растворе путем добавления щелочи и нагревания

Концентрация SiO_2 $1\cdot10^{-3}$ г/мл; концентрация Al_2O_3 $5\cdot10^{-3}$ г/мл; кислотность — 1 *N* HCl

Время в днях	Найдено SiO_2 в г/мл$\cdot10^{-3}$: прямое определение	Найдено SiO_2 в г/мл$\cdot10^{-3}$: после добавления щелочи
1	0,26	1,05
		1,05
3	0,20	1,02
		0,98
7	0,18	1,00
		1,00
10	0,16	1,01
		0,99
15	0,16	1,00
		1,00

Обработка раствора щелочью также не всегда может дать благоприятные результаты, она не применима, когда в растворе содержатся ионы, осаждаемые щелочью (железо, титан, марганец и т. д.). Поэтому были предприняты опыты по переводу кремневой кислоты в колориметрируемую форму также и при помощи фтористого натрия, который, реагируя в кислой среде с полимеризованными молекулами SiO_2, образует кремнефтористоводородную кислоту, способную вступать во взаимодействие с молибдатом аммония. Избыток ионов фтора, мешающий определению кремневой кислоты, должен быть связан прибавлением борной кислоты или ионов алюминия.

Опыты проводились следующим образом: раствор, содержащий кремневую кислоту в колориметрически не определяемой форме объемом ~12 мл, помещался в парафинированный стаканчик, после чего к нему добавлялось 1,2 мл 2 *N* HCl и 1,5 мл 2,5%-ного раствора фтористого натрия. Через 10 мин. для связывания избытка ионов фтора добавлялось

Таблица 4

Определение истинного содержания кремневой кислоты в «состарившихся» в присутствии кальция, алюминия или железа кислых растворах путем добавления фтористого натрия

Концентрация SiO_2 $5\cdot10^{-4}$ г/мл; кислотность — 1 N HCl

Концентрация мешающих веществ	Время в днях	Найдено SiO_2 в г/мл$\cdot10^{-4}$	
		до обработки NaF	после добавления NaF
0	4	2,50	5,05
	7	1,75	4,95
	9	1,60	5,00
$1\cdot10^{-2}$ г/мл $CaCl_2$	4	2,20	4,90
	7	1,70	4,90
	9	1,50	4,95
$2\cdot10^{-3}$ г/мл Al_2O_3	4	2,20	5,00
	7	1,65	4,90
	9	1,40	4,85
$2\cdot10^{-3}$ г/мл Fe_2O_3	4	2,40	5,00
	7	1,75	5,10
	9	1,75	4,90

2,5 мл раствора, содержавшего $3\cdot10^{-3}$ г/мл $AlCl_3$, 2 мл 5%-ного молибдата аммония; раствор переносился в мерную колбу на 25 мл, доводился до метки и затем колориметрировался. В отличие от описанной в литературе [5] методики все операции производились нами при комнатной температуре. Приведенные в табл. 4 результаты показывают, что такая обработка позволяет определять кремневую кислоту в кислых растворах при наличии в них солей кальция, алюминия и железа.

ВЫВОДЫ

1. В кислых растворах происходит полимеризация кремневой кислоты, которая приводит к уменьшению ее количеств, определяемых колориметрическим методом. Равновесие между молекулярно-дисперсной и колориметрически не определяемой формами кремневой кислоты устанавливается в соответствии с кислотностью среды. Присутствие в растворе хлористых солей натрия, кальция или алюминия ускоряет достижение равновесия, но почти не влияет на его положение.

2. При колориметрировании растворов, содержащих кремневую кислоту частично в неопределяемой форме, наблюдается непрерывное возрастание интенсивности их окраски со временем. Это объясняется тем, что добавление молибдата аммония способствует частичному смещению равновесия в сторону молекулярно-дисперсной формы.

3. Определение кремневой кислоты в тех случаях, когда она находится в растворе в полимерной форме, требует предварительного переведения ее в молекулярно-дисперсную форму. Для достижения этого было применено нагревание растворов с добавлением соды или щелочи, а также добавление к подкисленному раствору фтористого натрия (при комнатной температуре). Все три метода дали вполне удовлетворительные результаты. Выбор того или другого из них зависит от присутствия в растворе других веществ.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
27.IX.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Гусев, Гидрохимические материалы, 12, 47 (1941).
2. А. К. Бабко и А. Т. Пилипенко, Колориметрический анализ, Госхимиздат, М.— Л., 1951.
3. В. Я Тартаковский, Легкие металлы, 5, № 2, 7 (1936).
4. З. Я. Берестнева, Т. А. Корецкая и В. А. Каргин, Колл. ж. 11, 6, 369 (1949).
5. Б. В Михальчук и Е. Б. Бруцкус, Зав. лаб. 6, 160 (1937).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 4

С. Г. МАЙРАНОВСКИЙ

О ПРЕДЕЛЬНЫХ ТОКАХ ПРИ КАТАЛИТИЧЕСКОМ РАЗРЯДЕ ВОДОРОДА ПОД ДЕЙСТВИЕМ АМИНОВ

СООБЩЕНИЕ 1. ТЕОРИЯ ПРЕДЕЛЬНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ТОКОВ РАЗРЯДА ВОДОРОДА

Под каталитическим выделением водорода подразумевают разряд его на электроде при менее отрицательных потенциалах, чем это обычно имеей место для данного электрода при данном значении pH. Каталитический ток является следствием снижения перенапряжения в присутствии некоторых веществ — катализаторов.

Экспериментальному изучению каталитических волн водорода на ртутном капельном электроде посвящено большое число исследований. Кольтгоф и Лингейн в своей монографии [1] приводят сводку работ до 1940 г., посвященных каталитическому действию ряда алкалоидов, а также соединений с сульфгидрильной группой. Значительное число алкалоидов исследовал полярографически Киркпатрик [2]. Подробно изучал каталитическое выделение водорода в присутствии никотинамида и других производных пиридина Кноблох [3]. Он нашел, что изменение высоты каталитической волны в зависимости от концентрации катализатора подчиняется уравнению, аналогичному изотерме адсорбции Лэнгмюра, и предположил, что каталитический ток пропорционален количеству адсорбированного на поверхности электрода катализатора. Опыт показывает, что при достижении некоторой концентрации катализатора в растворе высота каталитической волны достигает максимального значения и остается постоянной при дальнейшем увеличении концентрации. Кноблох приписывает это полному насыщению поверхности капельного электрода молекулами катализатора. Однако неясно, почему при различных концентрациях донора протонов требуется различное количество молекул катализатора для заполнения одной и той же поверхности электрода. Кноблох не объяснил и наблюдавшееся им отклонение теоретически вычисленных значений тока от найденных экспериментально при малых концентрациях катализатора.

Советский ученый Стромберг [4] впервые использовал представления о кинетических и адсорбционных ограничениях предельного тока для описания каталитических волн водорода. Развитая им теория объясняет поведение каталитической системы: вещество с сульфгидрильной группой — ионы металла — комплексообразователя. Однако количественного экспериментального подтверждения этой теории Стромберг не дал.

По каталитическому выделению водорода собран большой фактический материал. Однако исследования каталитического тока проводились в недостаточно широких пределах изменения концентраций донора протонов и катализатора. Это не дало возможности разработать теорию, которая объяснила бы все явления, наблюдаемые при каталитическом разряде водорода.

Нам иисследована зависимость величины предельного каталитического тока от концентрации донора и катализатора в широких пределах их

изменения. На основе полученных данных сделана попытка дать количественное объяснение наблюдаемым закономерностям. При этом мы учитывали кинетику процессов [5], имеющих, по нашему мнению, место на поверхности ртутного капельного электрода.

В настоящей работе изложена теория предельных каталитических токов. Экспериментальные данные будут приведены в следующем сообщении.

Вывод уравнений для предельных токов катализа

Каталитический ток обычно превышает то значение, которое следовало бы ожидать в случае простого, ограниченного диффузией процесса разряда молекул катализатора. Следовательно, каждая молекула катализатора «перерабатывает» некоторое число частиц донора протонов.

Механизм каталитического разряда ионов водорода на ртутном капельном электроде можно представить следующим образом. Катализатор, существующий в двух равновесных формах, — кислотной и основной (по Бренстеду) BH^+ и B, — играет роль переносчика протонов:

$$B + DH^+ \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} BH^+ + D. \qquad \text{(I)}$$

Кислотная форма катализатора BH^+ принимает с катода электрон, превращаясь в разряженный комплекс основной формы с атомом водорода BH:

$$BH^+ + e^- \rightarrow BH. \qquad \text{(II)}$$

Далее следует процесс, в результате которого образуется молекула водорода и регенерируется катализатор в основной форме:

$$2BH \xrightarrow{k_3} 2B + H_2. \qquad \text{(III)}$$

Если у поверхности электрода имеются частицы донора протонов DH^+, то они реагируют с основной формой катализатора по формуле (I), стремясь восстановить равновесную концентрацию кислотной формы, которая немедленно разряжается на электроде, и весь цикл повторяется. Величины константы равновесия между кислотной и основной формами и константы скорости образования кислотной формы k_1 зависят от природы катализатора и донора протонов. Константа k_3 зависит лишь от характера катализатора. Очевидно, что каталитический эффект может иметь место лишь в том случае, если кислотная форма катализатора, по сравнению с донором протонов, разряжается при менее отрицательном потенциале.

Скорости изменения концентраций отдельных форм катализатора на поверхности капельного электрода описываются следующими уравнениями:

$$\frac{d[B]_s}{dt} = \frac{\varkappa_B}{sF}\left([B]_0 - \frac{[B]_s}{a_B}\right) + k_3[BH]_s^2 - k_1[B]_s[DH^+]_s + k_2[BH^+]_s[D]_s. \qquad (1)$$

$$\frac{d[BH^+]_s}{dt} = \frac{\varkappa_{BH^+}}{sF}\left([BH^+]_0 - \frac{[BH^+]_s}{a_{BH^+}}\right) + k_1[B]_s[DH^+]_s - \frac{i}{sF} - k_2[BH^+]_s[D]_s, \qquad (2)$$

$$\frac{d[BH]_s}{dt} = \frac{i}{sF} - k_3[BH]_s^2 - \frac{\varkappa_{BH}}{sFa_{BH}}[BH]_s. \qquad (3)$$

В этих уравнениях $[Z]_0$ и $[Z]_s$ — объемная и поверхностная концентрации веществ; $\varkappa_z = 607\, D_Z^{1/2} m^{2/3} t^{1/6}$ — константа уравнения Ильковича;

s — средняя поверхность капельного электрода; F — число Фарадея; a_z — константа равновесия между поверхостной и объемной концентрациями вещества [6]:

$$a_Z = \frac{[Z]_s}{[Z]_0}, \tag{4}$$

i — каталитический ток.

Для донора протонов можно написать аналогичное уравнение:

$$\frac{d\,[DH^+]_s}{dt} = \frac{\varkappa_{DH^+}}{sF}\left([DH^+]_0 - \frac{[DH^+]_s}{a^*_{DH^+}}\right) - k_1\,[B]_s\,[DH^+]_s + k_2\,[BH^+]_s\,[D]_s. \tag{5}$$

В этом уравнении $a^*_{DH^+}$ не является постоянной величиной. Дело в том, что концентрация донора протонов обычно на несколько порядков превышает концентрацию катализатора и часто достигает довольно высоких значений (до 0,1 M). В этом случае необходимо уже принять во внимание, что часть поверхности электрода занята донором протонов и для выражения его поверхостной концентрации следует пользоваться уравнением Лэнгмюра; таким образом,

$$a^* = \frac{a_{DH^+}}{1 + b[DH^+]_0}. \tag{6}$$

При малых значениях $[DH^+]_0$ величина $a^*_{DH^+}$ совпадает с a_{DH^+}, являющейся постоянной величиной (константой Генри).

При установившемся режиме на поверхности капли

$$\frac{d\,[Z]_s}{dt} = 0. \tag{7}$$

Для предельного каталитического тока существует еще одно дополнительное соотношение: концентрация кислотной формы на поверхности электрода падает до нуля, что описывается равенством

$$[BH^+]_s = 0. \tag{8}$$

Складывая уравнения (1), (2), (3) и принимая во внимание (7) и (8), получим

$$[B]_s = \frac{a_B}{\varkappa_B}(\varkappa_B\,[B]_0 + \varkappa_{BH^+}\,[BH^+]_0) - \frac{\varkappa_{BH}a_B}{\varkappa_B a_{BH}}\,[BH]_s. \tag{9}$$

Практически можно считать [6], что

$$\varkappa_B = \varkappa_{BH^+}, \tag{10}$$

тогда

$$[B]_s = a_B\,([B]_0 + [BH^+]_0) - \frac{\varkappa_{BH}a_B}{\varkappa_B a_{BH}}[BH]_s = a_B\,[K]_0 - \frac{\varkappa_{BH}a_B}{\varkappa_B a_{BH}}\,[BH]_s, \tag{11}$$

где $[K]_0$ — общая (аналитическая) концентрация катализатора в растворе.

Для поверхностной концентрации донора протонов получим из формул (2) и (5):

$$[DH^+]_s = \frac{a^*_{DH^+}}{\varkappa_{DH^+}}\,(\varkappa_{DH^+}\,[DH^+]_0 + \varkappa_{BH^+}\,[BH^+]_0 - i). \tag{12}$$

Подставляя значение для $[B]_s$ и $[DH^+]_s$ в формулу (2) и учитывая условия (7) и (8), найдем:

$$\frac{i}{sF} = \frac{\varkappa_{BH^+}}{sF}[BH^+]_0 + \frac{k_1 a_B a^*_{DH^+}}{\varkappa_{DH^+}}\left([K]_0 - \frac{\varkappa_{BH}}{\varkappa_{B} a_{BH}}[BH]_s\right)(\varkappa_{DH^+}[DH^+]_0 + \\ + \varkappa_{BH^+}[BH^+]_0 - i), \tag{13}$$

откуда

$$i = \frac{\varkappa_{BH^+}[BH^+]_0 + \frac{k_1 a_B a^*_{DH^+} sF}{\varkappa_{DH^+}}\left(\varkappa_{DH^+}[DH^+]_0 + \varkappa_{BH^+}[BH^+]_0\right)\left([K]_0 - \frac{\varkappa_{BH}}{\varkappa_B a_{BH}}[BH]_s\right)}{1 + \frac{k_1 a_B a^*_{DH^+} sF}{\varkappa_{DH^+}}\left([K]_0 - \frac{\varkappa_{BH}}{\varkappa_B a_{BH}}[BH]_s\right)}. \tag{14}$$

Принимая во внимание, что концентрация катализатора обычно на два-три порядка ниже концентрации донора протонов, т. е.

$$[K]_0 \ll [DH^+]_0, \tag{15}$$

можно пренебречь величиной диффузионного тока разряда кислотной формы катализатора $\varkappa_{BH^+}[BH^+]_0$ и по сравнению с величиной диффузионного тока донора протонов членом — $\varkappa_{DH^+}[DH^+]_0$, и по сравнению с каталитическим током, т. е. со вторым членом числителя уравнения (14). Тогда выражение для величины предельного каталитического тока примет вид:

$$i = \frac{k_1 a_B a^*_{DH^+} sF\,[DH^+]_0\left([K]_0 - \frac{\varkappa_{BH}}{\varkappa_B a_{BH}}[BH]_s\right)}{1 + \frac{k_1 a_B a^*_{DH^+} sF}{\varkappa_{DH^+}}\left([K]_0 - \frac{\varkappa_{BH}}{\varkappa_B a_{BH}}[BH]_s\right)}. \tag{16}$$

Такое же выражение получается и в том случае, если каталитической волне предшествует волна восстановления («гидрирования») самого катализатора, как это часто имеет место.

Пусть B' и $B'H^+$ — основная и кислотная формы невосстановленного катализатора. Если считать, что кислотная форма благодаря различию зарядов восстанавливается легче, то на электроде катализу предшествуют следующие процессы:

$$B' + DH^+ \xrightarrow{k_4} B'H^+ + D \tag{IV}$$

и

$$B'H^+ + (n-1)H^+ + ne^- \xrightarrow{i_{\text{гидр.}}} B. \tag{V}$$

В кислом растворе катализатор присутствует главным образом в кислотной форме, и для диффузионной волны «гидрирования» катализатора можно написать

$$i_{\text{гидр.}} = n\varkappa_B[K]_0. \tag{17}$$

Введение множителя n обусловлено тем, что в уравнениях (1), (2) и (3) $\varkappa_B$ учитывало лишь скорость поступления вещества и n принималось равным единице.

Для каталитического процесса будут справедливы схемы (I), (II) и (III). Скорости изменения концентраций отдельных веществ на катоде выразятся посредством уравнений:

$$\frac{d\,[B]_s}{dt}=\frac{i_{\text{гидр.}}}{nsF}+k_3\,[BH]_s^2+k_2\,[BH^+]_s\,[D]_s-k_1\,[B]_s\,[DH^+]_s-\frac{\varkappa_B}{sF}\,\frac{[B]_s}{a_B}\,, \tag{18}$$

$$\frac{d\,[BH^+]_s}{dt}=k_1\,[B]_s\,[DH^+]_s-\frac{i}{sF}-k_2\,[BH^+]_s\,[D]_s-\frac{\varkappa_{BH^+}}{sF}\,\frac{[BH^+]_s}{a_{BH^+}}\,, \tag{19}$$

$$\frac{d\,[BH]_s}{dt}=\frac{i}{sF}-k_3\,[BH]_s^2-\frac{\varkappa_{BH}\,[BH]_s}{sFa_{BH}}\,, \tag{20}$$

$$\frac{d\,[DH^+]_s}{dt}=\frac{\varkappa_{DH^+}}{sF}\left([DH^+]_0-\frac{[DH^+]_s}{a^*_{DH^+}}\right)-k_1\,[B]_s\,[DH^+]_s-\frac{i_{\text{гидр.}}}{sF}+$$
$$+\,k_2\,[BH^+]_s\,[D]_s\,. \tag{21}$$

Учитывая условия (7) и (8), найдем из формулы (19):

$$i=k_1sF\,[B]_s\,[DH^+]_s\,. \tag{22}$$

Из выражений (18), (19), (21) и (22) следует:

$$[B]_s=\frac{i_{\text{гидр.}}\cdot a_B}{n\cdot\varkappa_B}-\frac{\varkappa_{BH}a_B}{\varkappa_B a_{BH}}\,[BH]_s \tag{23}$$

и

$$[DH^+]_s=a^*_{DH^+}\,[DH^+]_0-\frac{a^*_{DH^+}}{\varkappa_{DH^+}}\,(i+i_{\text{гидр.}})\,. \tag{24}$$

Подставляя формулы (23) и (24) в уравнение (22), найдем

$$\frac{i}{sF}=k_1a_Ba^*_{DH^+}\left([DH^+]_0-\frac{i+i_{\text{гидр.}}}{\varkappa_{DH^+}}\right)\left(\frac{i_{\text{гидр.}}}{n\varkappa_B}-\frac{\varkappa_{BH}}{\varkappa_B a_{BH}}\,[BH]_s\right) \tag{25}$$

и

$$i=\frac{k_1a_Ba^*_{DH^+}sF\left([DH^+]_0-\dfrac{n\varkappa_B\,[K]_0}{\varkappa_{DH^+}}\right)\left([K]_0-\dfrac{\varkappa_{BH}}{\varkappa_B a_{BH}}\,[BH]_s\right)}{1+\dfrac{k_1a_Ba^*_{DH^+}sF}{\varkappa_{DH^+}}\left([K]_0-\dfrac{\varkappa_{BH}}{\varkappa_B a_{BH}}\,[BH]_s\right)}\,. \tag{26}$$

Если справедливо (15), то, пренебрегая величиной $n\varkappa_B\,[K]_0\,/\,\varkappa_{DH^+}$ по сравнению с $[DH^+]_0$, получим:

$$i=\frac{k_1a_Ba^*_{DH^+}sF\,[DH^+]_0\left([K]_0-\dfrac{\varkappa_{BH}}{\varkappa_B a_{BH}}\,[BH]_s\right)}{1+\dfrac{k_1a_Ba^*_{DH^+}sF}{\varkappa_{DH^+}}\left([K]_0-\dfrac{\varkappa_{BH}}{\varkappa_B a_{BH}}\,[BH]_s\right)}\,. \tag{27}$$

Легко видеть, что выражение (27) тождественно уравнению (16). В выражениях (16) и (27) остается неопределенным значение концентрации $[BH]_s$. Выражение для $[BH]_s$ легко находится из формулы (3):

$$[BH]_s^2+\frac{\varkappa_{BH}\,[BH]_s}{k_3a_{BH}sF}-\frac{i}{k_3sF}=0\,. \tag{28}$$

Следовательно,

$$[BH]_s=-\frac{\varkappa_{BH}}{2k_3a_{BH}sF}+\sqrt{\left(\frac{\varkappa_{BH}}{2k_3a_{BH}sF}\right)^2+\frac{i}{k_3sF}}\,. \tag{29}$$

Перед корнем взят лишь знак $+$, так как величина $[BH]_s$ не может быть отрицательной. Если обозначить постоянные

$$\frac{\varkappa_{BH}^2}{2k_3 sF a_{BH}^2 \varkappa_B} = r \text{ и } \frac{4k_3 a_{BH}^2 sF}{\varkappa_{BH}^2} = p, \qquad (30), (31)$$

то выражение для $[BH]_s$ будет иметь вид:

$$[BH]_s = \frac{\varkappa_B a_{BH}}{\varkappa_{BH}} \cdot r\left(\sqrt{1+ip}-1\right). \qquad (32)$$

Подставляя выражение для $[BH]_s$ из формулы (32) и $a^*_{[DH^+]}$ из формулы (6) в (16), получим общее уравнение, связывающее величину каталитического тока с концентрациями компонентов раствора:

$$i = \frac{k_1 a_B a_{DH^+} sF \varkappa_{DH^+} [DH^+]_0 \left\{[K]_0 - r\left(\sqrt{1+ip}-1\right)\right\}}{\varkappa_{DH^+}\left(1+b\,[DH^+]_0\right) + k_1 a_B a_{DH^+} sF \left\{[K]_0 + r\left(\sqrt{1+ip}-1\right)\right\}}. \qquad (33)$$

Необходимо иметь в виду, что при очень низких значениях отношения $[DH^+]_0/[K]_0$ (порядка десятков и ниже), когда нарушается условие (15), нельзя уже пренебречь диффузионным током разряда основной формы катализатора или током его «гидрирования». Тогда следует пользоваться не уравнением (33), а уравнениями (14) или (26), подставляя в них значения $a^*_{DH^+}$ и $[BH]_s$ из формул (6) и (32). Низкая величина $[DH^+]_0/[K]_0$ встречается в полярографической практике при работе с каталитическими волнами в растворах с высоким pH. В этом случае донор протонов (чаще всего кислая соль многоосновной кислоты или аммиачный буфер, где донором служит NH_4^+) довольно инертен и скорость его взаимодействия с катализатором k_1 невелика. Поэтому, чтобы получить удобные для измерения величины каталитического тока, приходится значительно увеличивать концентрацию катализатора.

Случай высоких концентраций донора протонов

Как будет показано в следующем сообщении, каталитический ток при достаточно высоких значениях отношения $[DH^+]_0/[K]_0$ не зависит от концентрации донора в растворе. Поверхностная концентрация донора в этом случае настолько велика, что донор покрывает значительную часть поверхности электрода, причем, вследствие небольшой концентрации катализатора, удаление донора с поверхности за счет каталитического разряда невелико.

Если концентрация кислоты намного превышает концентрацию катализатора, то в знаменателе уравнения (33) можно пренебречь членами $\varkappa_{DH^+}$ и $k_1 a_B a_{DH^+} sF \{[K]_0 - r(\sqrt{1+ip}-1)$ по сравнению с $b \cdot \varkappa_{DH^+} [DH^+]_0$. Тогда выражение для каталитического тока принимает вид:

$$i = \frac{k_1 a_B a_{DH^+} sF}{b}\left\{[K]_0 - r\left(\sqrt{1+ip}-1\right)\right\} \qquad (34)$$

или

$$i = Q\left\{[K]_0 - r\left(\sqrt{1+ip}-1\right)\right\}, \qquad (35)$$

причем

$$Q = k_1 a_B a_{DH^+} sF / b. \qquad (36)$$

Если при малых концентрациях катализатора концентрация кислоты недостаточно высока, так что в знаменателе (33) можно пренебречь лишь членом $k_1 a_B a_{DH^+} sF \{[K]_0 - r(\sqrt{1+pi}-1)\}$, то уравнение (33) приобре-

тает вид:

$$i=\frac{k_1 a_B a_{DH^+} sF\,[DH^+]_0}{1+b\,[DH^+]_0}\{[K]_0-r(\sqrt{1+ip}-1)\},\qquad(37)$$

или

$$i=Q'\{[K]_0-r(\sqrt{1+ip}-1)\},\qquad(38)$$

где

$$Q'=\frac{b\,[DH^+]_0}{1+b[DH^+]_0}Q.\qquad(39)$$

Этому случаю соответствуют условия опытов в 0,05 N HCl, данные которых будут приведены в следующем сообщении.

Как будет показано, величина константы p для хинина имеет значение порядка 10^5 μA^{-1}. Это позволяет пренебречь в выражении (38) единицами по сравнению с величинами ip и $\sqrt{ip}$, так как при значениях тока не ниже 1μA, справедливы соотношения

$$ip\gg 1 \text{ и } \sqrt{ip}\gg 1,\qquad(40)$$

тогда

$$i=Q'([K]_0-\sqrt{r^2pi}).\qquad(41)$$

Находя из формулы (41) выражение для тока, получим

$$i=Q'[K]_0+\frac{(Q')^2r^2p}{2}-\sqrt{\frac{(Q')^4r^4p^2}{4}+(Q')^3r^2p\,[K]_0}.\qquad(42)$$

Производная тока по концентрации катализатора имеет вид:

$$\frac{di}{d\,[K]_0}=Q'-\frac{(Q')^3r^2p}{\sqrt{(Q')^4r^4p^2+4(Q')^3r^2p\,[K]_0}}.\qquad(43)$$

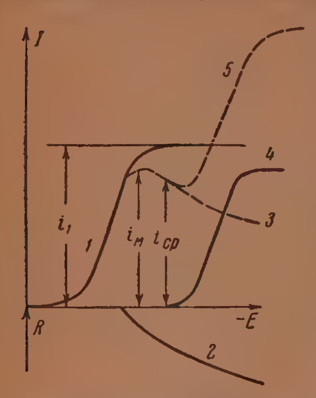
Таким образом, наклон кривой $i=f([K]_0)$ возрастает с увеличением концентрации хинина, стремясь к значению Q'.

О форме каталитической волны

Особенностью каталитических волн является наличие на них выпуклости с плоским максимумом и следующей за ней впадины. Характер каталитических волн не изменяется при добавлении в раствор поверхностно-активных веществ. Следовательно, природа максимума не связана с движением поверхности ртути капельного электрода, а обусловлена природой самого каталитического эффекта.

Необходимо отметить, что в настоящей работе, как и в цитированных работах [1, 2, 3], допускалось, что величина предельного каталитического тока соответствует высоте каталитической волны в ее максимуме. Такое допущение удобно при использовании каталитических волн в аналитических целях, однако теоретически оно не оправдано. Каталитическую волну можно представить в виде суммы трех кривых (см. фигуру). Кривая *1* представляет собой «исходную» каталитическую волну обычной формы. На нее алгебраически накладывается кривая *2*, передающая зависимость величины $R=k_1a_Ba_{DH^+}sF$ от потенциала (возможными изменениями величины $\sqrt{r^2p}$ при различных потенциалах можно пренебречь, так как rp является постоянной, и влияние слагаемого const$\cdot\sqrt{ri}$ незначительно).

Эта зависимость может быть представлена в виде $R = Ae^{\beta(E_0 - E)}$, где E_0 — потенциал, при котором R имеет максимальное значение, E — катодный потенциал; A и β — константы. Наложение кривых *1* и *2* обуславливает форму каталитической волны, если обычный разряд донора протонов не следует сразу же за каталитическим разрядом. Если за каталитическим разрядом непосредственно следует обычный разряд донора протонов, не разрядившихся каталитически, то на каталитическую волну *3* накладывается волна разряда, оставшегося на поверхности электрода донора (кривая *4*). На каталитической волне начинается подъем (кривая *5*), переходящий в волну донора протонов.



Схема, поясняющая форму каталитической волны: *1* — «исходная» каталитическая волна; *2* — кривая зависимости R от E; *3* — каталитическая волна без наложения тока разряда донора; *4* — волна разряда донора; *5* — суммарная волна

Величина предельного каталитического тока является функцией потенциала, ее наибольшее значение i_1 соответствует максимальному R. Ток в максимуме наблюдаемой волны i_m составляет некоторую часть тока i_1, причем отношение i_1/i_m зависит от соотношения между концентрациями катализатора и донора. При больших значениях $[K]_0/[DH^+]_0$, как следует из формулы (46), изменения R почти не влияют на величину предельного тока, который определяется подачей донора. При этом волна не имеет максимума и i_1/i_m имеет минимальную величину. При малых значениях $[K]_0/[DH^+]_0$ волна обычного разряда донора начинается при менее отрицательных потенциалах, начало ее подъема полностью компенсирует спад кривой за счет падения R и волна имеет обычный вид S-образной кривой. Однако сама каталитическая волна, получающаяся из общей волны при вычитании волны донора, имеет свой обычный спад.

Автор пользуется случаем выразить глубокую признательность М. Б. Нейману за постоянное внимание к работе, а также А. Н. Фрумкину — за ценные указания.

ВЫВОДЫ

1. Дано кинетическое толкование явлениям, наблюдающимся при каталитическом разряде ионов водорода.
2. Выведены соотношения, связывающие величину предельного каталитического тока с концентрациями компонентов раствора.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
30.X.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. И. М. Кольтгоф и Дж. Лингейн, Полярография, Госхимиздат, М., 1948.
2. H. F. W. Kirkpatrick, Quart. J. Pharm. Pharmac. 19, 526 (1946).
3. E. Knobloch, Coll. Czech. Chem. 12, 407 (1947).
4. А. Г. Стромберг, Ж. физ. хим. 20, 409 (1946).
5. K. Wiesner, Z. Elektrochem. 49, 164 (1943).
6. С. Г. Майрановский и М. Б. Нейман, ДАН 82, 93 (1952).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 4

А. А. ДОБРИНСКАЯ и М. Б. НЕЙМАН

ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

СООБЩЕНИЕ 22. ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ ПЕРЕКИСИ ЭТИЛА И АЦЕТАЛЬДЕГИДА НА КИНЕТИКУ ХОЛОДНОПЛАМЕННОГО ОКИСЛЕНИЯ БУТАНА

В ряде работ Нейман, Тутакин, Блат и Гербер [1, 2] изучали влияние примеси перекиси этила на период индукции холодного пламени бутана. Было показано, что период индукции холодного пламени бутана зависит от количества x прибавленной перекиси; эта зависимость может быть выражена следующей формулой:

$$K_1\tau = a - \ln x. \qquad (1)$$

Нейман с сотрудниками [3, 4] показали применимость этой формулы при окислении пропана и метилового эфира. Аналогичные данные получены Эгертоном и Гаррисом [5] при исследовании влияния примеси перекиси этила на период индукции холодного пламени пропана.

В настоящей работе была поставлена задача более подробно изучить влияние перекиси этила, а также ацетальдегида на процесс холоднопламенного окисления бутана, исследуя кинетику образования активных продуктов во время периода индукции. Кинетика накопления промежуточных активных продуктов во время периода индукции холодного пламени бутана в отсутствие примесей изучалась и ранее [6, 7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика исследования

а) **Описание установки.** Для настоящего исследования применялась с незначительными изменениями методика, подробно описанная в предыдущей работе [6, 7]. Холодное пламя получалось путем впуска смеси бутана с кислородом в предварительно эвакуированный кварцевый сосуд, нагретый до определенной температуры; образование пламени наблюдалось визуально. Периоды индукции определялись при помощи секундомера. Отбор проб газовой реакционной смеси по ходу процесса производился следующим образом. В определенное время газовая смесь из реакционного сосуда выпускалась в промежуточную колбу и медленно откачивалась через U-образный сосуд, охлаждаемый жидким кислородом. После этого сконденсировавшиеся продукты реакции нагревались и струей водорода выдувались в два последовательно соединенных сосудика для поглощения. Затем растворы подвергались полярографическому анализу на содержание органических перекисей и альдегидов [8—13].

б) **Приготовление и очистка исходных веществ.** Б у т а н готовился гидрированием псевдобутилена, очищался от непредельных углеводородов и проверялся на содержание органических перекисей и альдегидов, как это было указано [5]. Д и э т и л п е р е к и с ь готовилась из диэтилсульфата и 12%-ной перекиси водорода [14]. 105 ч. диэтилсульфата и 125 ч.

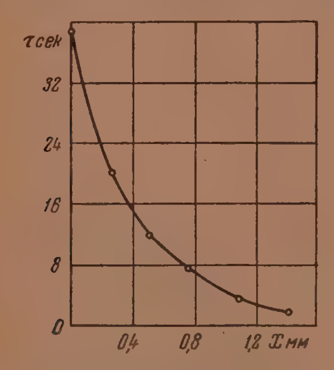
перекиси водорода тщательно перемешивались в колбе при температуре 15°. К раствору по каплям добавлялось 180 ч. 50%-ного раствора KOH. Реакция велась при тщательном охлаждении в течение 6 час., а затем продукты реакции разгонялись на масляной бане. Выделена фракция, кипящая от 55 до 76°, которая промывалась 30%-ным раствором NaOH и водой для удаления спирта и эфира. Полученная перекись этила подвергалась повторной перегонке. Для опытов использовалась фракция, кипящая от 63,5 до 65°. Показатель преломления (n_D^{20}) перекиси этила равен 1,37014, что хорошо совпадает с определенным Нейманом, Блатом и Гербером значением n_D^{20} 1,37009 [2].

Так же измерялась зависимость упругости пара диэтилперекиси от температуры. Из полученных данных следует, что скрытая теплота парообразования диэтилперекиси $\lambda = 7400$ кал/мол. Это значение хорошо совпадает с полученной Блатом величиной $\lambda = 7300$ кал/мол. [2]. Уксусный альдегид CH_3CHO готовился деполимеризацией чистого паральдегида и подвергался тщательной разгонке. Для опытов использовалась фракция, кипящая при 20°. Чтобы избежать образования перекисей, уксусный альдегид хранился в запаянных ампулах в отсутствие кислорода. Перед опытом производились качественные пробы на перекиси, которые во всех случаях давали отрицательный результат. Кислород и водород готовились электролизом 15%-ного раствора NaOH и затем очищались, как указано в работах [6, 7].

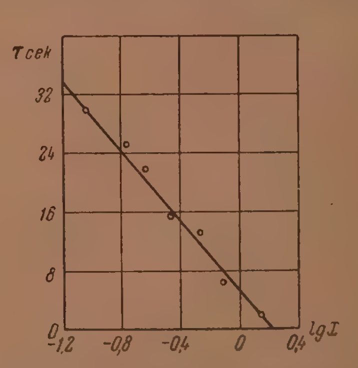
РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ

1. Влияние примеси диэтилперекиси на кинетику холоднопламенного окисления бутана

а) Сокращение периода индукции под влиянием примеси диэтилперекиси. Нами исследовалось сокращение периода индукции под влиянием примеси диэтилперекиси при температуре 310° и давлении 333 мм. Как



Фиг. 1. Влияние примеси перекиси этила на период индукции холодного пламени бутана



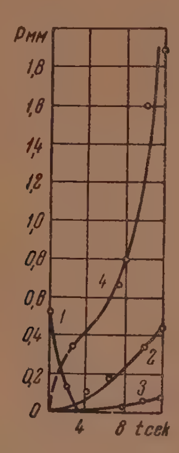
Фиг. 2. Зависимость периода индукции холодного пламени бутана от концентрации перекиси этила

видно из кривой (фиг. 1), по мере прибавления перекиси этила период индукции закономерно сокращался.

Для проверки формулы (1) мы нанесли экспериментальные точки в координатах $\lg x$ и τ. На фиг. 2 экспериментальные точки в пределах погрешности опыта лежат на прямой линии в согласии с требованиями формулы (1). Из наклона этой прямой следует, что $K = 0{,}09$.

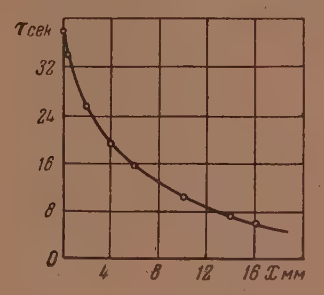
б) Накопление перекисей и альдегидов. Мы исследовали накопление перекисей и альдегидов во время периода индукции в случае примеси

перекиси этила. В этой серии опытов, проведенных при температуре 310° и давлении 333 мм, к бутано-кислородной смеси добавлялось 0,54 мм перекиси этила. Количество перекисей и альдегидов определялось полярографическим методом, как описано выше. Результаты наших анализов изображены на фиг. 3.



Фиг. 3. Изменение содержания перекиси этила (*1*), перекисей *А* и *Б* (*2* и *3*) и альдегидов (*4*) во время периода индукции в смеси $C_4H_{10}+$ $+O_2+$ 0,5 мм $(C_2H_5O)_2$ при 310° и 333 мм

Из фиг. 3 видно, что концентрация перекиси этила тотчас после впуска смеси в нагретый сосуд быстро уменьшается. Одновременно с этим в смеси начинают накапливаться перекиси, восстанавливающиеся при —0,2 и —0,1 V (кривые *2* и *3*), и альдегиды (кривая *4*). При распаде перекиси этила появляются значительные количества альдегидов и, повидимому, образуется большое число начальных активных центров, за счет чего ускоряется реакция окисления.



Фиг. 4. Влияние примеси ацетальдегида на период индукции холодного пламени бутана

2. Влияние примеси ацетальдегида на кинетику холоднопламенного окисления бутана

а) **Сокращение периода индукции под влиянием примеси ацетальдегида.** В работе Айвазова и Неймана [15] показано, что примесь уксусного альдегида сокращает период индукции холодного пламени пентана. Мы исследовали влияние примеси ацетальдегида на период индукции холодного пламени бутана при 333 мм и 310°. По мере прибавления CH_3CHO период индукции холодного пламени плавно сокращался (фиг. 4). Добавление значительно бо́льших количеств CH_3CHO, чем то количество, которое, согласно нашим анализам, накопляется к концу периода индукции, хотя и сокращает период индукции, но не ликвидирует его полностью. Таким образом, гипотеза Ньюитта и Торнеса [14], согласно которой холодное пламя возникает в результате накопления альдегидов до критической концентрации, повидимому, неверна.

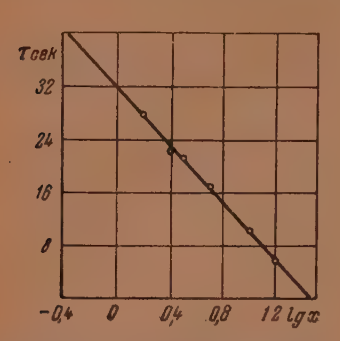
Зависимость величины периода индукции от количества добавленного альдегида [Ald] хорошо описывается уравнением

$$\lg[\mathrm{Ald}] = b - 04343\,K_2\tau, \qquad (2)$$

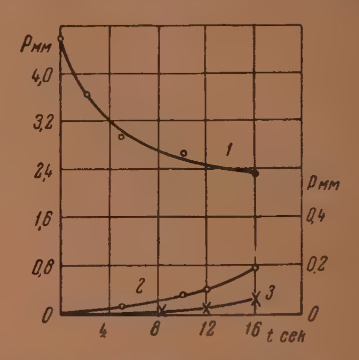
что видно из фиг. 5, где экспериментальные точки отложены в координатах lg[Ald] и τ. Экспериментальные точки лежат на прямой, из наклона которой следует, что величина *b*, входящая в уравнение (2), равна 0,1. Таким образом, сокращение периода индукции холодного пламени бутана под влиянием примеси уксусного альдегида происходит по такому же закону, как и под влиянием примеси перекиси этила.

Следует также отметить хорошее количественное совпадение коэффициентов K_1 и K_2, входящих в формулы (1) и (2). Постоянные члены a и b в упомянутых формулах отличаются друг от друга по своему значению.

б) **Изменение концентрации перекисей и альдегидов.** Мы провели серию опытов со смесью $C_4H_{10} + O_2$ в присутствии 4,5 мм ацетальдегида. В этих опытах давление смеси равно 333 мм, а температура 310°. Результаты определения перекисей в этих условиях приведы на фиг. 6. Из рассмотрения фиг. 6 видно, что одновременно с падением концентрации ацетальдегида в смеси накопляются перекиси, восстанавливающиеся при —0,25 и —0,6 V. При этом последней образуется примерно в два раза больше, чем первой.



Фиг. 5. Зависимость периода индукции холодного пламени бутана от концентрации ацетальдегида



Фиг. 6. Изменение концентрации альдегидов (1) и перекисей, восстанавливающихся при — 0,25 и —0,6 V (*2* и *3*) во время периода индукции в смеси 164 мм C_4H_{10}+ +O_2+4,5 мм $(C_2H_5O)_2$ при 310° и 333 мм

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

Рассмотрим возможный механизм индуцирования холодного пламени примесями. Наши опыты дают возможность предположить, что при добавлении некоторого количества перекиси этила, последняя распадается, причем образуются перекиси *А* и *Б* (восстанавливающиеся при —0,2 и —1,0 V).

Допустим, начальная концентрация образовавшейся перекиси пропорциональна скорости распада перекиси этила, а константа скорости распада перекиси этила равна k_1, тогда можно написать:

$$[\mathrm{Per}]_0 = k_1 [\mathrm{Per}]_0'. \tag{3}$$

Сделаем такое же предположение в случае примеси ацетальдегида. Пусть константа скорости распада альдегида k_2; при этом начальная концентрация перекиси выразится формулой (4):

$$[\mathrm{Per}]_0 = k_2 [\mathrm{Ald}]_0. \tag{4}$$

Блат, Гербер и Нейман [2] предполагают, что во время периода индукции идет медленная автокаталитическая реакция, в течение которой образуются активные продукты окисления. Скорость образования активных продуктов выражается уравнением

$$\frac{d\,[\mathrm{Prod}]}{dt} = K\,[\mathrm{Prod}]. \tag{5}$$

Холодное пламя возникает тогда, когда концентрация активных продуктов достигает значения, названного авторами критическим.

Допустим далее, что в начальный момент концентрация активных продуктов была $[Prod]_0$, тогда, интегрируя уравнение (5), получим:

$$\ln\frac{[Prod]_к}{[Prod]} = K\tau. \quad (6)$$

Таким активным продуктом может быть перекись, образующаяся из добавленной перекиси этила.

Подставляя значение $[Per]_0$ из уравнения [3] в уравнение [6], получим:

$$\ln\frac{[Per]_к}{k_1[Per]_0} = K\tau \quad (7)$$

Аналогично подставляя $[Per]_0$ из уравнения (4) в уравнение (6), будем иметь:

$$\ln\frac{[Per]_к}{k_2[Ald]_0} = K\tau. \quad (8)$$

Исходя из формул (7) и (8), определим отношение таких концентраций перекиси и альдегида, которые одинаково сокращают период индукции холодного пламени.

Считая величины τ, входящие в формулы (7) и (8), одинаковыми, получим, приравнивая левые части этих формул:

$$\ln\frac{[Per]_к}{k_1[Per]_0} = \ln\frac{[Per]_к}{k_2[Ald]_0}. \quad (9)$$

Отсюда вытекает, что одинаковое сокращение периода индукции холодного пламени можно наблюдать, если концентрации добавленных альдегида или перекиси обратно пропорциональны константам их распада:

$$\frac{[Ald]_0}{[Per]_0} = \frac{k_1}{k_2}. \quad (10)$$

Отношение констант скоростей распада ацетальдегида и перекиси можно определить по отношению промежутков времени, в течение которых эти вещества распадаются на определенный процент:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{t_2}{t_1}. \quad (11)$$

В табл. 1 сопоставлены промежутки времени, в течение которых перекись этила и ацетальдегид, введенные в смесь $C_4H_{10} + O_2$, распадаются на 25, 33 и 50%.

Как видно из табл. 1, отношение

$$\frac{t_{Ald}}{t_{Per}} = \frac{k_1}{k_2} \approx 15. \quad (12)$$

Это значит, что в условиях описанных опытов перекись распадалась приблизительно в 15 раз быстрее, чем ацетальдегид.

В табл. 2 сопоставлены количества альдегидов и перекисей, которые в одинаковой степени сокращают период индукции холодного пламени.

Данные, на основе которых составлена табл. 2, взяты из фиг. 1 и 4.

Как видно из табл. 2, отношение

$$\frac{[Ald]}{[Per]} \approx 16. \quad (13)$$

Вычисленное из наших опытов отношение $\frac{[Ald]}{[Per]}$ в пределах погрешности совпадает с отношением скоростей их распада, как видно из сравнения формул (12) и (13).

Таблица 1

Сравнение скоростей распада уксусного альдегида и перекиси этила, добавленных к смеси бутана с кислородом при 310°

Процент распада	Время распада в сек.		$\frac{t_{Ald}}{t_{Per}}$
	t_{Ald}	t_{Per}	
25	3	0,2	15
33	6	0,4	15
50	20	1,2	16

Таблица 2

Сравнительная эффективность альдегида и перекиси, как веществ, сокращающих период индукции холодного пламени бутана

t сек.	Добавка альдегида в мм	Добавка перекиси в мм	$\frac{Ald}{Per}$
32	0,9	0,06	15
24	2,5	0,16	15
16	5,8	0,36	16
8	12,8	0,75	17
4	19,5	1,15	17

Таким образом, предложенный нами механизм сокращения периода индукции холодного пламени под влиянием активных примесей хорошо объясняет наблюдаемые факты.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что примесь перекиси этила к бутано-кислородной смеси сокращает период индукции холодного пламени.

2. Во время периода индукции в случае добавления перекиси этила в смеси образуются органические перекиси и альдегиды.

3. Показано, что примесь ацетальдегида сокращает период индукции холодного пламени бутана. В смеси образуются органические перекиси, восстанавливающиеся при —0,25 и —0,6 V.

4. Примеси перекисей и альдегидов в количествах x сокращают период индукции τ по закону:

$$\lg x = b - k\tau.$$

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
17.XI.1950

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Б. Нейман и П. М. Тутакин, Изв. АН СССР, серия хим. № 2, 329 (1938).
2. М. Б. Нейман, Э. И. Блат и М. И. Гербер, ЖОХ 9, 732 (1939).
3. М. Б. Нейман, Усп. хим., 7, 341 (1938).
4. К. П. Ермакова, П. А. Ермолова и М. Б. Нейман, Ж. физ. хим. 8, 88 (1936).
5. A. Egerton a. E. Harris, Proc. Roy Soc. 168, 1 (1938).
6. М. Б. Нейман, А. А. Добринская и В. П. Гнюбкин, Механизм образования холодного пламени бутана. Изд. физ. хим. ин-та им. Н. Д. Зелинского, М. 1940.
7. А. А. Добринская и М. Б. Нейман, Ж. физ. хим., 25, 1169 (1951).
8. А. А. Добринская и М. Б. Нейман, Зав. лаб. 8, 280 (1939).
9. М. Б. Нейман, М. И. Гербер и А. А. Добринская, Труды конференции по анал. хим., т. 2, Изд. АН СССР, М., 1943.
10. В. И. Гнюбкин, А. А. Добринская и М. Б. Нейман, Зав. лаб. 8, 1229 (1939).
11. С. С. Поляк и В. Я. Штерн, ЖОХ 10, 21 (1940).
12. М. Б. Нейман и М. И. Гербер, Ж. анал. хим. 1, 211 (1946).
13. М. Б. Нейман и М. И. Гербер, Ж. анал. хим. 2, 135 (1947).
14. A. Baeyer a. V. Viliger, Ber. 33, 3387 (1900).
15. Б. В. Айвазов и М. Б. Нейман, Ж. физ. хим. 8, 543 (1936).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 4

Е. Н. НИКИТИН

НОВОЕ В АППАРАТУРЕ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ СОРБЦИИ

Высокая точность сорбционных измерений, достигнутая главным образом благодаря работам школы акад. М. М. Дубинина [1, 2], позволяет успешно измерять поверхность и пористость тонких порошков и гелей. В настоящее время сорбционные измерения осуществляются почти исключительно весовым или объемным методом с применением высокого вакуума. Совершенствование сорбционной аппаратуры развивалось, с одной стороны, по пути создания особо чувствительных весов, позволяющих регистрировать изменения в весе сорбента менее 10^{-5} г; с другой стороны, усилия экспериментаторов были направлены по пути создания аппаратуры для сорбционных измерений объемным методом, основанном на учете изменения давления, вызванного введением сорбента. Нижний предел применимости весового метода определяется чувствительностью и грузоподъемностью кварцевой спирали. Объемный метод имеет более широкие пределы применения; наиболее плодотворным оказался он для исследования поверхности и пористости мало активных сорбентов.

В печати опубликованы многочисленные конструкции сорбционной аппаратуры [3]. Ниже приводится описание еще одной более простой конструкции прибора, обеспечивающей, на наш взгляд, значительно более высокую точность объемных сорбционных измерений. Кроме того, приведены результаты определения оптимальных размеров кварцевой спирали для сорбционных весов. Упрощение прибора при повышении точности должно способствовать внедрению сорбционной техники в лабораторную практику.

Объемная сорбционная установка

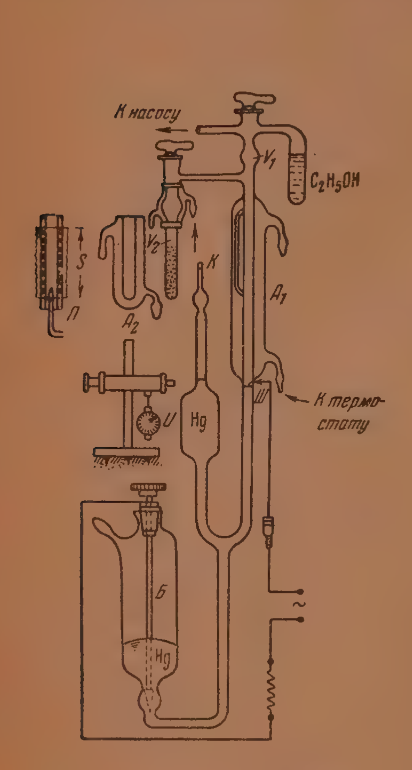
Предлагаемый прибор объединяет в себе элементы манометра Мак-Леода, U-образного манометра, газовой бюретки и термостатированной ампулки для сорбента (фиг. 1). В отличие от существующей аппаратуры [3] прибор не имеет капиллярных коммуникаций. Капиллярные трубки настолько сильно затрудняют вакуумирование, что адсорбент, повидимому, редко удается освободить от сорбированных примесей [4]. Принцип действия прибора общепринят и основан на учете изменения давления в пространстве, после того как в это пространство вводится сорбент.

Ртуть из баллона *Б* может поступать в манометрическую часть прибора, производя сжатие газа в левом колене до объема, заключенного в кончике капилляра *К*. Вследствие этого в правом колене ртуть установится выше, чем в левом. Положение ртути фиксируется при помощи пришлифованного стержня из нержавеющей стали. Объемы капилляра и левого колена определяются «по наполнению ртути», благодаря этому прибор может служить в качестве манометра Мак-Леода.

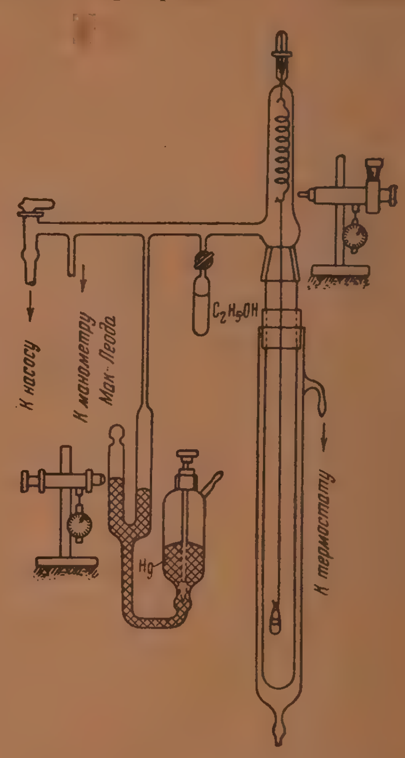
Для того чтобы прибор использовать в качестве U-образного манометра с возобновляющимся вакуумом, достаточно ртуть в обоих коленах поднять примерно наполовину. Так как сорбционные измерения ведутся при строго постоянном объеме, в правом колене имеется впаянный платиновый шип *Ш*. При соприкосновении ртути с платиновым шипом замы-

кается электрический контакт, при этом вспыхивает небольшая неоновая лампочка. Превышение ртути в левом колене измеряется при помощи катетометра, снабженного микроскопом и механическим индикатором *И*.

Все пространство правого колена выше впаянного шипа окружено термостатированной стеклянной рубашкой A_1, по которой циркулирует вода из ультратермостата. Объем пространства V_1 определяется по напол-



Фиг. 1. Объемная сорбционная установка



Фиг. 2. Схема сорбционных весов

нению ртути, поэтому это пространство может служить заменой газовой бюретки. Ампулка с адсорбентом V_2 может приключаться или отключаться от термостатированного пространства V_1 при помощи крана. Объем этой ампулки V_2 также определяется по наполнению ртути. В период измерений ампулка V_2 термостатируется путем надевания небольшой стеклянной рубашки A_2; в период вакуумирования рубашка A_2 заменяется трубчатой нихромовой печкой *П*.

В верхней части прибора имеется трехходовой кран, который позволяет соединять прибор с вакуумной магистралью или с ампулкой, наполненной сорбируемой жидкостью (например метиловым или этиловым спиртом, водой и т. п.). Внутрь нетермостатированных трубок вставлены стеклянные вкладыши, назначение которых — уменьшить объем нетермостатированного пространства.

При градуировке прибора определение объемов в левом колене удобно производить до присоединения его к вакуумной магистрали. Объемы V_1 и V_2 определяются по выливанию ртути при помощи дрексельной склянки, присоединенной к водоструйному насосу. Последней операции должно предшествовать хорошее вакуумирование всей аппаратуры с последующим заполнением всего прибора ртутью (включая и ампулку для сорбента).

Техника сорбционных измерений достаточно проста. Перед началом опыта весь прибор, включая и ампулку с сорбентом, тщательно вакуумируем. Далее, поворачивая краны, разобщаем объемы V_1 и V_2; в первый из них вводим некоторое количество пара. Подводя ртуть в правом колене до соприкосновения с шипом (при этом вспыхивает неоновая лампочка), измеряем давление пара P. Затем следующим поворотом крана объемы V_1 и V_2 соединяем, при этом часть пара идет на наполнение ампулки V_2, а часть поглощается сорбентом. Вновь подводя ртуть к шипу, измеряем равновесное давление паров P. Пользуясь газовыми законами, можно вычислить дефицит пара, обусловленный поглощением сорбентом:

$$P_1V_1 = P_2(V_1 + V_2 + V_{\text{адс.}}). \quad (1)$$

Несмотря на свою простоту, прибор обеспечивает высокую точность и надежность сорбционных измерений. Это достигается благодаря следующим усовершенствованиям: 1) отсутствию капиллярных коммуникаций; 2) сокращению до минимума нетермостатированного объема; 3) сокращению ошибки на неточность градуировки прибора (V_1 и V_2); 4) повышению точности измерения давления благодаря применению электрического контакта; 5) минимальному количеству кранов в приборе.

О степени точности можно судить по тому, что нами были получены воспроизводимые изотермы сорбции паров этилового спирта стенками порожней ампулки. Прибор весьма удобен в эксплоатации, и время для проведения опыта значительно сокращается по следующим обстоятельствам: 1) быстрое вакуумирование благодаря коротким и широким коммуникациям; 2) по той же причине быстро устанавливается сорбционное равновесие; 3) запирающий штифт позволяет быстро производить подъем и опускание ртути.

Выбор оптимальных размеров спирали для сорбционных весов

Для измерения сорбции весовым методом используются сорбционные весы, одной из существенных деталей которых является спираль из тонкой кварцевой нити. Схема сорбционных весов представлена на фиг. 2; назначение отдельных деталей не нуждается в особых пояснениях. От выбора размеров кварцевой спирали зависит точность взвешивания. Обычно при выборе размеров спирали пользуются «эмпирическими соображениями». Однако нам не известны какие-либо эксперименты или расчеты, выполненные в этом направлении. Остается открытым вопрос: выгодно ли пользоваться для изготовления спиралей весьма тонкими кварцевыми нитями? Грузоподъемность весов, изготовленных из очень тонких нитей, будет ничтожно мала и, следовательно, на такие весы не удастся повесить ощутимой навески.

Легко убедиться, что качество спирали для взвешивания определяется произведением грузоподъемности * на чувствительность**; эта величина и будет характеризовать собой точность взвешивания***. Таким образом, чтобы придти к заключению, какая из двух спиралей лучше (т. е. точнее) проявит себя в работе, нужно вычислить для каждой из них грузоподъемность и чувствительность, а затем эти величины перемножить; спираль, для которой это произведение окажется бо́льшим,— выгоднее в работе. Если спираль A вдвое чувствительнее B, но грузоподъемность первой вдвое меньше второй, то, очевидно, для целей взвешивания обе спирали будут равноценны с той только существенной разницей, что спираль

* Под грузоподъемностью следует понимать предельную нагрузку на спираль, при которой еще сохраняется линейная зависимость удлинения от нагрузки.

** Под чувствительностью следует понимать удлинение спирали в миллиметрах, вызванное нагрузкой в 1 г.

*** Под точностью взвешивания следует понимать отношение абсолютной погрешности к весу навески, выраженное в процентах

А легче случайно сломать вследствие того, что она приготовлена из более тонкой нити.

При изготовлении спирали следует стремиться к тому, чтобы число витков было максимальным, так как это способствует повышению чувствительности без снижения грузоподъемности. Обычно число витков ограничивается длиной нити, а последняя часто определяется размахом рук кварцедува. Практически нет необходимости получать очень длинные нити: отдельные спирали можно последовательно подвешивать на крючках.

Из курса сопротивления материалов [5] известно, что удлинение спирали связано с ее размерами соотношением:

$$\frac{\lambda}{P} = \frac{4R^3n}{Gr^4}, \tag{2}$$

где λ — удлинение спирали в мм; P — нагрузка в г; $\frac{\lambda}{P}$ — чувствительность спирали в мм/г; R — радиус витка спирали; r — радиус нити; n — число витков, в условиях нашей задачи принимаем за 10; G — модуль сдвига для кварца, по собственным определениям равен $0{,}24 \cdot 10^7$ г/мм². Допустимая максимальная нагрузка на спираль, в пределах которой удлинение пропорционально нагрузке, связана с размерами соотношением:

$$P_{\max} = \frac{\pi \sigma r^3}{2R}, \tag{3}$$

где $P_{\max}$ — максимально допустимая нагрузка (грузоподъемность) на спираль в г; σ — допустимая нагрузка на сдвиг для кварца, по собственным измерениям, равная $0{,}265 \cdot 10^4$ г/мм².

Величины G и σ были найдены как среднее трех испытаний кварцевых спиралей. Величина G находилась подстановкой в формулу (2) значений R, r, n (полученных путем промера испытуемых пружинок); значения λ и P заимствовались из градуировочных кривых *. Величина σ находилась подстановкой в формулу (3) значений R, r; $P_{\max}$ заимствовалась также из градуировочных кривых.

Пользуясь соотношениями (2) и (3), нами были вычислены чувствительность и грузоподъемность для кварцевых спиралей различных размеров, состоящих из 10 витков. Данные сведены в таблицу, в которой на пересечениях R и r помещены:

Множимое — чувствительность спирали в мм/г
Множитель — грузоподъемность в г
Произведение характеризует собою точность взвешивания

Например спираль с радиусом витка $R = 8$ мм и радиусом нити $r = 0{,}1$ мм обладает чувствительностью в 85 мм/г; грузоподъемность ее равна 0,334 г, а произведение этих величин, характеризующее качество спирали, составляет 28,3 мм. Из таблицы видно, что другая спираль, для которой $R = 50$ и $r = 0{,}2$, обладает чувствительностью в 1300 мм/г, грузоподъемность ее составляет 0,668 г. В общем же взвешивание при помощи второй спирали при прочих равных условиях обеспечит точность в 30,7 раза выше, чем для первой.

Таким образом, аналитическое исследование показывает, что повышение точности взвешивания может быть достигнуто не столько сокращением толщины нити, сколько увеличением радиуса витка спирали. В заключение была проделана опытная проверка приведенных расчетов для спиралей различных размеров, сделанных из стекла. Эта опытная проверка полностью подтвердила вывод о том, что для целей взвешивания целесообразно пользоваться тонкими спиралями с большим радиусом витка.

* В тексте градуировочные кривые спиралей, т. е. кривые $\lambda = f(P)$, не приводятся.

Таблица 1

мм → ↓	$R = 6$	$R = 8$	$R = 10$	$R = 12$	$R = 14$	$R = 20$	$R = 50$
	$R^3 = 216$	$R^3 = 512$	$R^3 = 1000$	$R^3 = 1728$	$R^3 = 2444$	$R^3 = 8000$	$R^3 = 125\,000$
$r = 1$	0,0036×250 = 0,9	0,0085×334 = 2,83	0,0166×416 = 6,9	0,0284×346 = 9,8	0,0405×296 = 12	0,133×208 = 27,7	208×83,2 = 173
$r = 0,5$	0,057×32,3 = 1,84	0,136×41,5 = 5,65	0,265×52,0 = 13,8	0,459×43,5 = 20	0,645×37 = 23,8	2,12×26 = 54,8	33,2×10,4 = 346
$r = 0,2$	2,25×2,0 = 4,5	5,33×2,67 = 14,3	10,4×3,34 = 34,6	18,0×2,77 = 50	25,4×2,37 = 60	83×1,67 = 138	1300×0,668 = 870
$r = 0,1$	36×0,25 = 9,0	85×0,334 = 28,3	166×0,416 = 69,0	284×0,346 = 98	405×0,296 = 120	1330×0,208 = 277	20 700×0,0832 = = 1730
$r = 0,05$	572×0,0323 = 18,4	1360×0,0415 = 56,5	2650×0,052 = 138	4590×0,0435 = 200	6450×0,037 = 238	21 200×0,026 = 548	332 000×0,0104 = = 3460
$r = 0,02$	22 500×0,002 = 45,0	53 300×0,00267 = = 143	104 000×0,00334 = = 346	180 000×0,00277 = = 500	254 000×0,00237 = = 600	830 000×0,00167 = = 1380	13 000 000× ×0,000668 = 8700

Условные обозначения: множимое — чувствительность пружинки в мм/г; множитель — грузоподъемность в г.

$$P_{\max} = \frac{\pi\sigma r^3}{2R}\,; \quad \frac{\lambda}{P} = \frac{4R^3 n}{Gr^4}$$

$G = 0,24 \cdot 10^7$ г/мм²; $\sigma = 0,265 \cdot 10^4$ г/мм² $n = 10$ витков

Таким образом, правильный выбор размеров кварцевой спирали при изготовлении весов может в несколько раз повысить точность взвешивания, что чрезвычайно важно для изучения сорбционных процессов.

ВЫВОДЫ

1. Дано описание прибора для измерения сорбции объемным путем. Прибор прост в изготовлении и обеспечивает высокую точность сорбционных измерений.

2. Произведен расчет оптимальных размеров кварцевой спирали для сорбционных весов, который показал, что повышение точности взвешивания может быть достигнуто не столько сокращением толщины нити, сколько увеличением радиуса витка спирали.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
23.I.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит, А. В. Киселев и К. Д. Щербакова, Ж. физ. хим. 26, 7, 977 (1952).
2. Б. П. Беринг и В. В. Серпинский, Ж. физ. хим. 22, 1058 (1948).
3. С. Брунауер, Адсорбция газов и паров, 1, Госиниздат, М., 1948.
4. С. Дэшман, Научные основы вакуумной техники, перев. с англ. 1950, стр. 144, Изд. ин. лит., М. 1950.
5. М. Н. Беляев, Сопротивление материалов, Гостехтеоретиздат, М.— Л. 1951.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 4

И. С. КАНЦЕПОЛЬСКИЙ

ГИДРОТЕХНИЧЕСКИЕ ЦЕМЕНТЫ В РЕСПУБЛИКАХ СРЕДНЕЙ АЗИИ *

Решения XIX съезда партии налагают на работников силикатной промышленности и научных работников ответственные и почетные задачи.

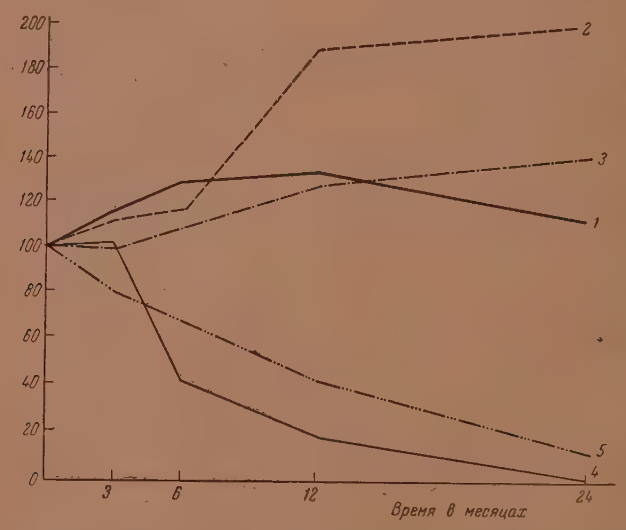
Коллектив лаборатории химии силикатов Института химии Академии наук Узб. ССР в течение ряда лет занимается изучением местного минерального сырья с целью получения водостойких и сульфатоустойчивых цементов. Известно, что способность многих вяжущих веществ отвердевать в воде основана на образовании мало растворимых гидросиликатов и гидроалюминатов кальция. Из всех известных вяжущих веществ эта способность к гидравлическому отвердеванию наиболее ярко выражена у глиноземистого цемента. Второе место принадлежит портландцементу. Современная химия и технология позволяют получить цемент с прочностью, приближающейся к такому естественному камню, как мрамор; но, улучшая механическую прочность цемента, мы все больше и резче обнажаем его слабые стороны, которые заложены в самом существе процесса отвердевания цемента. Цемент состоит в основном из: $3CaO.SiO_2$, $2CaO.SiO_2$, $3CaO \cdot Al_2O_3$ и $4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$. В результате обстоятельных исследований процессов гидролиза, гидратации и твердения отдельных клинкерных минералов и цементов установлено, что основной минерал цементного клинкера, обуславливающий гидравлическое отвердевание цемента, трехкальциевый силикат при действии ограниченного количества воды, необходимого для получения пластичного теста, подвергается гидролизу с образованием менее основного гидрогеля ортосиликата кальция и выделением свободной извести. Двухкальциевый силикат гидратируется очень медленно и образует гидрогель ортосиликата кальция. Трехкальциевый алюминат гидратируется в четырехкальциевый гидроалюминат.

Вопрос о гидролизе и гидратации $4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$ остается открытым. Таким образом, из всех минералов цементного клинкера подвергается гидролизу с выделением свободной извести $3CaO.SiO_2$. Содержание $3CaO.SiO_2$ в современном цементе доходит до 70%. Поэтому в длительно гидратированном цементе накапливается много извести — до 15%. Образование кристаллического сростка гидроокиси кальция в условиях, исключающих его растворение, служит положительным фактором в отвердевании цемента; но при действии больших количеств воды, так, как это имеет место в гидротехнических сооружениях, известь выщелачивается тем быстрее, чем менее плотен бетон. Выщелачивание свободной извести приводит к гидролизу остальных продуктов отвердевания цементных растворов и бетонов. Однако в пресной воде разрушение гидротехнических сооружений совершается медленно, исключительно благодаря образованию защитной пленки карбоната кальция, которая замедляет диффузию воды через наружную поверхность, но совершенно предотвратить выщелачивание извести защитная корка не

* Доклад на Объединенной сессии Отделения химических наук АН СССР и Академии наук Узбекской ССР, 25.X.1952 г., Ташкент.

может, так как ее толщина даже после продолжительного твердения достигает всего лишь 5—10 мм.

В своем классическом труде о гидравлических цементах Байков [1] указывает, что гидравлические цементы могут дать устойчивые в природных условиях системы только в том случае, если значительная часть извести в них успевает перейти в карбонат кальция раньше, чем произойдет выщелачивание извести как свободной, так и связанной в виде силикатов и алюминатов. Поэтому Байков приходит к заключению, что гидротехнические сооружения из портландцемента неизбежно должны разрушаться вследствие выщелачивания извести. Если в пресных водах благодаря созданию плотного бетона, что связано с большим расходом цемента, гидротехнические сооружения на портландцементе все же сохраняются в течение многих десятилетий, то в минерализованных сернокислых водах процесс разрушения совершается довольно быстро. При действии сульфатов из четырехкальциевого гидроалюмината образуется сульфоалюминат кальция. Кристаллы сульфоалюмината кальция, образующиеся присоединением к исходной твердой фазе 3 мол. гипса и 31 мол. воды, занимают значительно больший объем, чем $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot aq$. Возникают напряжения, приводящие к разрушению гидратированного цемента.



Изменение прочности портландцемента при твердении в различных средах в процентах от прочности цемента 28-дневного возраста, принятой за 100: *1* — в воде; *2* — влажное пространство; *3* — на воздухе; *4* — в 5%-ном растворе Na_2SO_4; *5* — в бухарской воде

Изложенные в общих чертах теоретические представления о процессе твердения портландцемента подтверждаются поведением его в разных средах (см. фигуру). Наилучшим образом твердеет цемент в атмосфере, насыщенной парами воды, так как в этой среде создаются наиболее благоприятные условия для гидратации цемента. Прирост прочности от 28 дней до 2 лет составляет 100% (кривая *2*). Несмотря на исключительно суровые условия, которые мы специально создали для твердения цемента на воздухе (образцы были перенесены на воздух после предварительного твердения во влажном пространстве всего лишь одни сутки), образцы обнаруживают плавный рост прочности, тогда как рост прочности образцов водного хранения к 6 месяцам приостанавливается. В 5%-ном растворе

Na_2SO_4 цемент уже к 6 месяцам теряет 65% своей прочности и к 2 годам превращается в бесформенную массу (кривая *5*). В сульфатном растворе, близком по составу к агрессивным подпочвенным водам Бухары, цемент с течением времени неуклонно понижает свою прочность и к 2 годам практически разрушается. Таким образом, портландцемент, являясь весьма эффективным вяжущим материалом в надземном строительстве, не может быть рационально использован в гидротехническом строительстве и совершенно не применим в минерализованных сернокислых водах.

Чтобы получить качественные водостойкие и сульфатоустойчивые цементы, необходимо идти по пути, проложенному старшим поколением советских ученых: Байковым [1], Дружининым [2], Киндом [3], Юнгом [4] и Будниковым [5]. Этот путь сводится к связыванию свободной извести активным кремнеземом в мало растворимый гидросиликат кальция. Как установлено многочисленными исследованиями, состав гидросиликата кальция находится в зависимости от pH раствора и при достаточном количестве активного кремнезема образуется метасиликат кальция, предельная концентрация CaO у которого при 30° составляет 0,052 г на 1 л. Таким образом, растворимость извести в присутствии активного кремнезема уменьшается почти в 30 раз.

Поэтому, как указывает Байков, карбонизация извести в присутствии достаточного количества активного кремнезема совершается ранее его растворения. Кстати, следует отметить, что замечательная идея Байкова о том, что процесс твердения гидравлических цементов сводится к образованию карбоната кальция, была впервые экспериментально подтверждена научным сотрудником нашей лаборатории Мякинченко [6] на глинитцементе. Установлено, что в конечном итоге гидравлическое отвердевание глинитцемента действительно сводится к образованию карбоната кальция. В присутствии достаточного количества активного кремнезема устраняется также сульфатная агрессия портландцемента. Хотя введением гидродобавок возможность образования сульфоалюмината кальция не устраняется, но в присутствии достаточного количества аморфного кремнезема его образование не приводит к разрушению гидратированного цемента. Юнг [7] объясняет это тем, что образующийся в этих условиях через жидкую фазу сульфоалюминат кальция отлагается в порах цемента, не нарушая его структуры. Такое объяснение часто наталкивается на большие затруднения.

Многочисленные исследования нашей лаборатории показывают, что содержание свободной извести в образцах, погружаемых в сульфатные среды, доходит до 7%. При таком большом содержании свободной извести четырехкальциевый гидроалюминат не может подвергаться гидролизу. Мы считаем, что механизм образования сульфоалюмината кальция в цементе с гидродобавками такой же, как и в цементе без гидродобавок. Образование сульфоалюмината кальция в этих цементах происходит через твердую фазу непосредственным присоединением сульфата кальция к нерастворимому четырехкальциевому алюминату.

Сульфатостойкость цемента в присутствии достаточного количества активного кремнезема мы объясняем благоприятными условиями кристаллизации сульфоалюмината кальция в эластичной среде, богатой коллоидными образованиями.

Благодаря обширным исследованиям советских ученых у нас в Союзе, начиная с 1930 г., налажено производство нового гидротехнического цемента под названием пуццоланового портландцемента. Гидротехнический цемент получается введением гидравлических добавок к портландцементному клинкеру перед его помолом. Наиболее широкое применение получили пуццолановые портландцементы с добавками трепела, содержащего много активного кремнезема. Большой опыт массового производства и многообразного применения этого цемента в строительстве, а также богатый экспериментальный материал, накопленный в научно-исследователь-

ских институтах, позволили отчетливо установить достоинства и недостатки пуццоланового портландцемента. Имея значительные преимущества перед портландцементом в отношении водостойкости и сульфатоустойчивости, пуццолановые цементы имеют ряд недостатков. Пуццолановые цементы, вследствие медленного взаимодействия активного кремнезема с известью и большой водопотребности, твердеют медленнее, чем портландцементы. Кроме того, пуццолановые цементы менее стойки, чем портландцемент при переменном воздействии воды и мороза.

Поэтому секция строительных материалов Комитета содействия строительству гидростанций, каналов и оросительных систем при Президиуме Академии наук СССР, под председательством Будникова, рекомендует применять для гидротехнического бетона три вида цемента, в зависимости от условий твердения бетона и железобетона в сооружениях. Для бетонов и железобетонов, подверженных систематическому воздействию воды и мороза, предлагается цемент без гидродобавок с содержанием C_3A не выше 5%. Для внутренней части массивного бетона и железобетона предлагается пуццолановый портландцемент. Содержание C_3A в исходном цементе должно быть не выше 7%. Для бетонов и железобетонов, находящихся во внешних частях сооружения, предлагается цемент с содержанием C_3A до 8%. Количество гидродобавок допускается до 10%. Таково в общих чертах состояние вопроса по гидротехническим цементам.

Республики Средней Азии испытывают острую нужду в сульфатостойких цементах, что объясняется большой минерализацией подпочвенных вод ряда районов. Учитывая большую актуальность этого вопроса, лаборатория химии силикатов, как уже указывалось, в течение ряда лет занимается изучением местного минерального сырья с целью получения водостойких и сульфатоустойчивых цементов.

Наиболее реальными добавками для пуццоланизации портландцемета в республиках Средней Азии являются естественно обожженные глины. К этим глинам привилось введенное геологом Цыбышевым название «глиеж». Глиежи получились в результате подземных пожаров углей и обнаружены в Средней Азии во всех районах залегания каменного угля. Наиболее подробно изучены глиежи Кзыл-Кийского месторождения [8]. По своему химическому и минералогическому составу глиежи довольно однородны и представляют собой обожженные каолинитовые глины, в значительной мере запесоченные. Так как вопрос о применении глинита для получения сульфатостойкого цемента оставался неразрешенным, то вопросу влияния глиежа на сульфатостойкость цемента нами уделялось особое внимание.

В результате исследований положительно решен остававшийся долгое время спорным вопрос о влиянии глинита на сульфатоустойчивость цемента. Доказана возможность получения сульфатостойких цементов на основе глинита двумя методами [9]: первый метод — получение сульфатостойких цементов введением в портландцемент глинита, полученного обжигом каолинитовых глин при полной дегидратации каолинита (600—800°).

В этом случае, как установил старший научный сотрудник нашей лаборатории Ташпулатов [10], получаются сульфатостойкие пуццолановые портландцементы при обычных дозировках цемента и гидродобавок (60% цемента + 40% глинита). Хотя наш общепризнанный специалист по цементам Юнг [7] относится скептически к возможности получения сульфатостойких пуццолановых портландцементов на основе глинита, мы считаем, что научно-обоснованные факты пробьют себе дорогу и глинитпортландцемент, разработанный Ташпулатовым, найдет широкое применение в минерализованных сернокислых водах.

Второй метод, разработанный автором совместно с Галкиной и Мякинченко, сводится к введению в портландцемент глинита, полученного обжигом каолинитовых глин при температуре перехода глинозема из аморфного состояния в кристаллическое (900—1000°). Этот метод как наиболее

приемлемый для глиежей и явился основой для организации производства пуццоланового портландцемента на цементных заводах республики. Предельным содержанием активного глинозема в глиеже является 3,5%. Глиеж с таким содержанием активного глинозема повышает сульфатоустойчивость цемента пропорционально добавке. Наилучшим соотношением цемента и глиежа в отношении сульфатостойкости является 30% портландцемента и 70% глиежа, так как только при таком соотношении цемента и глиежа вся известь, выделяющаяся при твердении цемента, связывается глиежом.

По способности придавать извести свойства отвердевать в воде глиеж является активной гидравлической добавкой и уступает брянскому трепелу только в интенсивности проявления этих свойств. Введением глиежа до 30% мы значительно улучшили водостойкость и сульфатоустойчивость цемента.

Многолетние исследования свойств глиежа и глиежпортландцемента, опыт его массового производства и многообразного применения в строительстве показывают, что глиеж — ценная и надежная гидравлическая добавка. За счет применения глиежей цементные заводы республики выпускают ежегодно дополнительно десятки тысяч тонн доброкачественного цемента.

Вопрос о получении высококачественных, водостойких, сульфатоустойчивых, морозо- и атмосфероустойчивых и низкотермичных цементов приобретает народнохозяйственное значение. Над разрешением этой проблемы работает ряд научно-исследовательских институтов нашей страны. В разрешение этой почетной задачи включилась и наша лаборатория. Мы поставили перед собой задачу повысить сульфатостойкость цемента и пуццоланового портландцемента путем изменения минералогического состава цементного клинкера. С этой целью научный сотрудник нашей лаборатории Жабицкий синтезировал из карбоната кальция, силикагеля, глинозема и окиси железа ряд цементов, отличающихся по минералогическому составу. Сульфатостойкость изучалась в соответствии с требованием технических условий на гидротехнический бетон (ГОСТ 4798—49).

Сущность метода заключается в установлении предела прочности при изгибе образцов из исследуемого цемента, твердеющих как в агрессивных растворах, так и в питьевой воде. Количественной характеристикой устойчивости является коэффициент стойкости цемента в данной среде — $КС_6$, представляющий собой отношение величины среднего предела прочности при изгибе призмочек из данного цемента после 6 месяцев твердения их в агрессивном растворе к величине среднего предела прочности при изгибе призмочек из того же цемента после шести месяцев твердения их в питьевой воде. Испытываемая вода — среда — считается агрессивной по отношению к бетону на данном цементе, если величина коэффициента стойкости цемента через 6 месяцев $КС_6$ не ниже 0,8. Образцы, предназначенные для испытания на сульфатостойкость, после предварительного твердения в течение 14 дней в воде переносились в наиболее характерный по своему агрессивному действию 3%-ный раствор сернокислого натрия. На каждый образец давалось 100 мл раствора. Раствор заменялся через каждые два месяца. Результаты исследований показывают, что портландцемент без гидродобавок в 3%-ном растворе сернокислого натрия разрушается. Коэффициент стойкости ниже 0,8. Особенно быстро разрушаются цементы с большим содержанием C_3A. Пуццолановые портландцементы, приготовленные на основе цементного клинкера с содержанием C_3A до 5%, испытание выдержали ($КС_6$ не ниже 0,8). Результаты лабораторных исследований были проверены в производственных условиях на одном из цементных заводов Узбекистана. Введением железных огарков в шихту мы получили 4 партии цемента измененного минералогического состава (табл. 1). Полученные цементы в производственных

условиях отвечают требованиям технических условий на высококачественные цементы. Приготовленные на основе этих цементов пуццолановые портландцементы с 30 и 50% глиежа имеют прочность на сжатие через 28 дней твердения в воде 300—400 кг/см² в трамбованных растворах и 180—240 кг/см² — в пластичных. Изучалось влияние добавок глиежа, дарбазинской опоки и брянского трепела на морозостойкость цемента; химсостав приводится в табл. 1 под названием Ф. Испытание производилось в пластичных растворах 1 : 3 с вольским песком. Температура в холодильной камере была — 14—24°.

Портландцемент без добавок и с добавками 15% глиежа обнаружил после 100 циклов замораживания большую морозостойкость. Цементы с добавками 15% опоки, 15% трепела, 30 и 50% глиежа после 100 циклов замораживания потеряли прочность от 10 до 27% (по отношению к прочности их близнецов, твердевших во влажных опилках). Резко отрицательное действие на морозостойкость оказывает дарбазинская опока. По своей морозостойкости цемент с 15% опоки равноценен пуццолановому портландцементу с 50% глиежа. Учитывая, что при установлении сульфатостойкости цементов в 3%-ном растворе Na_2SO_4 по указанной методике все полученные в лабораторных условиях цементы, независимо от содержания C_3A и степени основности, разрушаются, для установления сульфатостойкости цементов, полученных в производственных условиях, мы, кроме 3%-ного раствора Na_2SO_4, применяли растворы солей, близкие по составу к подпочвенным водам ряда районов Средней Азии. Кроме того, цемент под названием высокоалитовый — алюмоферритный ВФ — испытывался также в насыщенном растворе сульфата кальция и в растворе Na_2SO_4 с содержанием ионов SO_4'' до 8000 мг/л. Химический состав агрессивных вод дан в табл. 2.

Параллельно с установлением сульфатостойкости мы изучали кинетику накопления сульфата и сульфоалюмината кальция при твердении цементов в агрессивных средах. Определялось также количество свободной извести в цементах, твердевших в воде и в агрессивных средах (табл. 3, 4, 5).

Если обратиться к кинетике образования сульфата и сульфоалюмината кальция в цементах, твердевших в 3%-ном растворе Na_2SO_4, то бросается в глаза обильное накопление в них сульфата кальция. Несмотря на большое различие минералогического состава, количество сульфата кальция во всех пробах цемента почти одинаковое и доходит к шести месяцам до 30%.

Особенно интенсивно процесс образования сульфата кальция протекает в первые сроки нахождения цемента в 3%-ном растворе Na_2SO_4. Так, уже по истечении месяца количество сульфата кальция в цементах доходит до 22%, что составляет 70% от всего количества сульфата кальция, образовавшегося за 6 месяцев.

Судя по кинетике и количеству образовавшегося сульфата кальция в исследуемых цементах, можно было ожидать одинаковую устойчивость их в растворе сернокислого натрия. А между тем, устойчивость их в этом растворе разная и находится в прямой зависимости от интенсивности и количества образовавшегося сульфоалюмината кальция. Наиболее интенсивно сульфоалюминат кальция образуется в цементе В, наиболее богатом трехкальциевым алюминатом. Содержание связанного сульфата кальция в виде сульфоалюмината кальция после одного месяца пребывания в 3%-ном растворе Na_2SO_4 доходит до 10%, достигая максимума к двум месяцам 14%, что составляет ~ 50% от всего накопившегося сульфата кальция в цементе. Этот цемент (табл. 6) уже по истечении одного месяца потерял 50% своей прочности. Коэффициент стойкости — KC_1 составляет лишь 0,52.

Содержание связанного сульфата кальция в виде сульфоалюмината кальция в цементе ВФ с минимальным содержанием трехкальциевого

Таблица 1

Химический и минералогический состав цементов, полученных в производственных условиях

Наименование цемента	Химический состав в %										Свободный CaO	Минералогический состав (расчетный) в %						$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	$\frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	SO_3	П.П.П.	H_2O при 105°	Σ		C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	C_3A+ $+C_4AF$	КН		
Цемент ВФ	21,40	4,30	6,00	0,27	64,62	1,68	0,40	0,65	0,20	99,52	0,28	62	15	2	18	20	0,92	2,02	0,73
Цемент Ф	22,35	5,31	5,81	—	63,90	1,62	0,61	0,18	0,23	100,01	0,08	44	31	4	18	22	0,84	2,01	0,91
Цемент А	21,62	5,24	4,48	0,27	65,75	1,59	0,72	0,68	0,12	100,47	0,15	55	23	7	14	21	0,89	2,16	1,23
Цемент В	21,79	4,75	2,94	0,29	67,15	1,71	0,02	0,53	0,27	99,45	0,22	70	9	8	9	17	0,95	2,74	1,68

Таблица 2

Химический состав искусственно приготовленных агрессивных вод

Состав раствора	Раствор № 1	Раствор № 2	Раствор № 3	Раствор № 4	Раствор 0,59%-ный Na_2SO_4	Раствор 1,18%-ный Na_2SO_4	Раствор 3%-ный Na_2SO_4
Временная жесткость	30°	14°	—	—	—	—	—
pH	7	7	—	—	—	—	—
Свободная CO_2, мг/л	127	43	—	—	—	—	—
HCO_3', мг/л	660	305,0	—	—	—	—	—
$Ca^{\cdot\cdot}$, мг/л	350	265,2	421	562	—	—	—
$Mg^{\cdot\cdot}$, мг/л	600	132,4	746	837	—	—	—
Cl', мг/л	1 920	1695,0	1 020	2 141	—	—	—
SO_4'', мг/л	4 480	1382,4	5 489	7 462	4000	8 000	20 282
$Na^{\cdot}$ (по разности), мг/л	2 104	1318,3	1 388	2 738	1916	3 833	9 718
Сумма ионов, мг/л	10 114	5098,3	9 064	13 740	5916	11 833	30 000
$Ca(HCO_3)_2$ мг/л	876	405	—	—	—	—	—
$CaSO_4$, мг/л	455	561	1 431	1 910	—	—	—
$MgSO_4$, мг/л	2 964	662	3 730	4 140	—	—	—
Na_2SO_4, мг/л	2 655	675	2 222	4 160	5916	11 833	30 000
NaCl, мг/л	3 164	2795	1 681	3 530	—	—	—
Сумма солей, мг/л	10 114	5098,3	9 064	13 740	—	—	—

Таблица 3

Анализ цементных образцов, твердевших в 3%-ном растворе Na_2SO_4

(Результаты пересчитаны на вяжущее и выражены в % на прокаленную навеску)

Наименование цемента	Возраст (в месяцах)	Свободный CaO	$CaSO_4$ общий	$CaSO_4$ в гипсе	$CaSO_4$ в сульфоалюминате
Цемент ВФ	1	2,49	17,96	11,06	6,90
»	2	0,85	20,53	13,27	7,26
»	3	Следы	26,52	18,13	8,39
»	6	»	29,37	21,28	8,09
Цемент ВФ с 30% глиежа	1	1,18	13,77	7,48	6,29
»	2	0,33	13,79	6,39	7,40
»	3	0	17,42	10,64	6,78
Цемент ВС с 50% глиежа	1	0,37	9,87	3,43	6,44
»	2	Следы	9,99	3,01	6,98
»	3	0	9,78	3,40	6,38
»	6	0	9,53	4,52	5,01
Цемент А	1	2,25	22,51	14,53	7,98
»	2	0,40	22,96	18,41	8,55
»	3	Следы	31,53	22,93	8,60
»	6	»	30,72	20,19	10,53
Цемент А с 30% глиежа	1	0,46	13,39	6,92	6,47
»	2	Следы	14,53	6,68	7,85
»	3	»	15,93	8,59	7,34
»	6	»	15,75	8,46	7,29
Цемент А с 50% глиежа	1	0,26	9,35	3,72	5,63
»	2	Следы	8,95	2,74	6,21
»	3	»	9,91	3,86	6,05
»	6	»	6,60	2,58	4,02
Цемент В	1	3,05	19,00	9,15	9,85
»	2	1,37	27,45	13,48	13,97
»	3	1,23	28,00	16,48	11,52
»	6	0,24	30,46	20,25	10,21
Цемент В с 50% глиежа	1	0,42	13,08	6,42	6,66
»	2	0,55	11,05	2,96	8,09
»	3	0,44	10,69	2,58	8,11
»	6	0,11	10,71	3,07	7,64
Пуццолановый портландцемент с трепелом	1	1,20	13,50	6,15	7,35
»	2	0,77	14,40	7,16	7,24
»	3	0,37	13,75	6,53	7,22
»	6	0,10	15,31	6,81	8,50

алюмината по истечении одного месяца составляет 7%, достигая максимума через три месяца 8%, а это составляет только 27% от всего количества сульфата кальция, накопившегося в цементе за шесть месяцев. Прочность этого цемента в течение двухмесячного пребывания в 3%-ном растворе Na_2SO_4 почти такая же, как и в воде. $КС_1$ и $КС_2$ составляют 0,93 и 0,91. Резкое падение прочности наступает только от двух до трех месяцев. $КС_3$ оставляет 0,47, оставаясь на этом уровне и по истечении 6 месяцев.

Таким образом, несмотря на одинаковое накопление сульфата кальция в исследуемых цементах, интенсивность превращения его в сульфоалюминат кальция находится в зависимости от процентного содержания трехкальциевого алюмината и четырехкальциевого алюмоферрита в цементах. При одинаковом содержании глинозема и сульфата кальция количество сульфоалюмината кальция в цементе В почти вдвое больше, чем в цементе ВФ. Итак, можно считать установленным, что и при большом накоплении сульфата кальция в алюмоферритном цементе процесс превращения его в гидросульфоалюминат кальция протекает очень медленно и это сказывается положительно на его сульфатостойкости.

Таблица 4

Анализ цементных образцов, твердевших в агрессивном растворе № 1

(Результаты пересчитаны на вяжущее и выражены в % на прокаленную навеску)

Наименование цемента	Возраст (в месяцах)	Свободный CaO	$CaSO_4$ общий	$CaSO_4$ в гипсе	$CaSO_4$ в сульфоалюминате
Цемент ВФ	1	2,95	7,17	2,14	5,03
»	2	2,13	7,33	2,24	5,09
»	3	Следы	7,94	3,16	4,78
»	6	0	8,36	3,47	4,89
Цемент ВФ с 30% глиежа	1	1,33	6,10	1,46	4,64
»	2	0,58	6,05	1,42	4,63
»	3	0,14	6,55	2,07	4,48
»	6	0	7,25	2,68	4,57
Цемент ВФ с 50% глиежа	1	0,24	6,82	2,01	4,81
»	2	0	7,33	1,82	5,51
»	3	0	8,48	3,11	5,37
»	6	0	9,87	4,67	5,20
Цемент А	1	3,45	9,92	4,06	5,86
»	2	—	12,56	5,54	7,02
»	3	1,26	12,51	5,90	6,61
»	6	—	13,81	6,83	6,98
Цемент А с 30% глиежа	1	0,38	8,76	3,09	5,67
»	2	0,29	9,43	3,26	6,17
»	3	Следы	11,31	4,55	6,76
»	6	»	11,20	4,61	6,59
Цемент А с 50% глиежа	1	0,11	6,76	1,34	5,42
»	2	Следы	7,07	1,54	5,53
»	3	0	9,16	3,50	5,66
»	6	0	8,13	2,14	5,99
Цемент В	1	3,11	8,74	3,07	5,67
»	2	—	11,99	4,54	7,45
»	3	1,60	12,51	4,37	8,14
»	6	0,16	14,75	4,32	10,43
Цемент В с 50% глиежа	1	—	8,00	2,92	5,08
»	2	—	9,35	3,01	6,34
»	3	0,37	9,95	3,42	6,53
»	6	Следы	10,95	4,09	6,86
Пуццолановый портландцемент с трепелом	1	0,65	8,18	2,85	5,33
»	2	Следы	9,33	3,33	6,00
»	3	»	8,90	3,20	5,70
»	6	0	11,59	4,52	7,07

Преимущество алюмоферритного цемента перед обычным цементом особенно наглядно выявляется при твердении в маломагнезиальных растворах сульфатов с содержанием ионов SO_4'' до 4480 мг на 1 л. Процесс образования сульфата и сульфоалюмината кальция в течение первого месяца твердения в растворе № 1 протекает с одинаковой скоростью. Однако в более поздние сроки — от одного до шести месяцев — картина резко меняется. Так, в цементе В количество сульфата кальция с течением времени непрерывно возрастает и в шестимесячном возрасте доходит до 15%, из которых в виде сульфоалюмината — 70%, тогда как в цементе ВФ количество сульфата кальция составляет 8,4% против 7,2% в месячном возрасте, в том числе в виде сульфоалюмината кальция 5%, что составляет 60% от всего сульфата кальция.

Таким образом, твердение цемента с содержанием 8% трехкальциевого алюмината в маломагнезиальных сульфатных растворах сопровождается неуклонным образованием сульфоалюмината кальция. В образцах шестимесячного твердения количество сульфоалюмината доходит до 30%. Такое большое количество сульфоалюмината кальция неминуемо

Таблица 5

Анализ цементных образцов, твердевших в агрессивном растворе № 2

(Результаты пересчитаны на вяжущее и выражены в % на прокаленную навеску)

Наименование цемента	Возраст (в месяцах)	Свободный CaO	$CaSO_4$ общий	$CaSO_4$ в гипсе	$CaSO_4$ в сульфоалюминате
Цемент ВФ	1	2,42	7,49	1,32	6,17
»	2	0,79	6,55	0,43	6,12
»	3	—	8,35	2,02	6,33
»	6	—	9,07	2,68	6,39
Цемент ВФ с30 % глиежа	1	1,35	6,27	1,00	5,27
»	2	—	7,92	1,82	6,10
»	3	—	7,04	2,12	4,92
»	6	—	7,97	2,75	5,22
Цемент ВФ с 50% глиежа	1	—	5,30	1,80	3,50
»	2	—	5,66	1,02	4,64
»	3	—	5,72	2,51	3,21
»	6	—	6,06	1,59	4,47
Цемент А	1	—	7,39	2,17	5,22
»	2	—	8,21	1,75	6,46
»	3	—	7,88	2,04	5,85
»	6	—	12,45	4,61	7,84
Цемент А с 30% глиежа	1	—	6,21	1,26	4,95
»	2	—	6,00	1,05	4,95
»	3	0,11	7,51	2,23	5,28
»	6	0	7,80	2,38	5,42
Цемент А с 50% глиежа	1	—	5,90	1,52	4,38
»	2	—	5,70	0,78	4,92
»	3	—	—	—	—
»	6	—	5,66	1,53	4,13
Цемент В	1	2,43	6,50	1,16	5,34
»	2	—	—	—	—
»	3	2,27	8,82	1,41	7,41
»	6	0	9,58	2,94	6,64
Цемент В с 50% глиежа	1	—	—	—	—
»	2	—	5,98	2,58	3,40
»	3	0,38	7,19	0,98	6,21
»	6	—	—	—	—
Пуццолановый портландцемент с трепелом	1	1,43	4,59	0,93	3,66
»	2	—	—	—	—
»	3	0,72	6,37	0,97	5,40
»	6	—	6,88	1,37	5,51

приводит к разрушению цемента, что мы и наблюдаем. Снижение прочности начинается уже по истечении двух месяцев пребывания в растворе № 1 и к шести месяцам $КС_6$ составляет 0,68.

В алюмоферритном цементе ВФ процесс образования сульфоалюмината кальция в маломагнезиальном растворе сульфата натрия происходит только в первые сроки, в основном за счет трехкальциевого алюмината, содержащегося в этом цементе. Этот цемент до 6 месяцев не подвергается агрессии в маломагнезиальных сульфатных средах с содержанием ионов SO_4'' до 5000 мг/л, а в чистых растворах сульфата кальция он обнаруживает устойчивость при содержании 8000 мг/л ионов SO_4'' (табл. 7). Согласно нормам агрессивности воды — среды для гидротехнического бетона (ГОСТ 4796—41) при содержании ионов SO_4'' выше 4000 мг/л вода считается агрессивной не только для портландцемента, но и для пуццолановых портландцементов. Следовательно, можно считать установленным, что полученный нами в производственных условиях алюмоферритный цемент отвечает требованиям упомянутого стандарта на сульфатостойкий цемент.

Наконец, остановимся на кинетике накопления сульфата и сульфоалюмината кальция в пуццолановых портландцементах. Процесс накопления сульфата и сульфоалюмината кальция в пуццолановых портландцементах с достаточным количеством гидродобавки в 3%-ном растворе Na_2SO_4 протекает только в первые сроки твердения в агрессивном растворе и к одному месяцу практически приостанавливается. К этому сроку общее содержание сульфата кальция в пуццолановых цементах составляет 10—15%, из которых в виде сульфоалюмината кальция 6—8%.

Следует отметить, что в пуццолановом портландцементе с трепелом накапливается больше сульфатов, чем в пуццолановом цементе с 50% глиежа, максимальное содержание сульфатов 13% достигается после месячного твердения в 3%-ном растворе Na_2SO_4. С течением времени не только не происходит большего накопления сульфата кальция, но, наоборот, даже несколько уменьшается за счет частичного его выщелачивания из образцов. Поэтому пуццолановые портландцементы, в отличие от портландцемента, обнаруживают хорошую устойчивость в растворах сульфата натрия, что мы в действительности наблюдаем. Так, рассматривая результаты испытаний цементов в 3%-ном растворе Na_2SO_4, видим, что пуццолановые цементы, приготовленные на цементах В и ВФ, приобретают требуемую техническими условиями сульфатостойкость при 50%-ной добавке глиежа. Пуццолановый цемент, приготовленный на цементе А, приобретает необходимую сульфатостойкость только в присутствии 60% глиежа.

В искусственно приготовленных маломагнезиальных растворах с содержанием SO_4'' до 5000 мг/л процесс накопления сульфата и сульфоалюмината кальция в пуццолановых портландцементах опять-таки происходит в основном в первые сроки твердения. В пуццолановых цементах, независимо от минералогического состава цементного клинкера, большая часть накопленного сульфата кальция находится в связанном состоянии в виде сульфоалюмината кальция. Максимальное количество сульфата кальция в виде сульфоалюмината составляет 8%, причем 3% из этого количества связывается в сульфоалюминат уже при схватывании цемента за счет вводимого сульфата кальция для регулирования сроков схватывания. Таким образом, за счет взаимодействия свободной извести с сульфатом натрия образуется дополнительно всего лишь 5% связанного $CaSO_4$ в виде сульфоалюмината. Такое количество сульфоалюмината кальция в пуццолановом портландцементе не может отразиться отрицательно на устойчивости в маломагнезиальных растворах солей. Поэтому все изученные пуццолановые цементы не только с 50%, но и с 30% глиежа твердеют в маломагнезиальных растворах солей, близких по составу к подпочвенным водам ряда районов Средней Азии, так же, как в воде.

Основные результаты исследований могут быть коротко сформулированы следующим образом:

1. Цемент с содержанием до 5% трехкальциевого алюмината при общем содержании минералов-плавней до 22%, даже при коэффициенте насыщения 0,92, обнаруживает устойчивость в маломагнезиальных сульфатных растворах (содержание сернокислого магния до 3000 мг/л) с содержанием ионов SO_4'' до 5000 мг/л. Образование сульфата и сульфоалюмината кальция происходит только в первые сроки твердения и практически к одному месяцу заканчивается.

2. Добавка глиежа к цементу с малым содержанием трехкальциевого алюмината до 5% оказывает исключительно благотворное влияние на его сульфатоустойчивость. Эффективное действие сказывается уже при 15%-ной добавке глиежа. Такой цемент в смеси с 15% глиежа не подвергается агрессии в растворах маломагнезиальных сульфатов с содержанием ионов SO_4'' до 7000 мг/л.

3. Пуццолановый цемент с 30% глиежа, приготовленный на основе портландцемента с содержанием трехкальциевого алюмината до 8% при

Таблица 6

Сульфатостойкость цементов, полученных в производственных условиях, пуццолановых цементов, приготовленных на их основе с глиежем и пуццоланового цемента

Наименование и состав цемента	Тонкость помола (в %)		Вода затворения в %	Предел прочности на изгиб раствора 1 : 3,5 в кг/см²																								
				в питьевой воде							в растворе № 1						в растворе № 2						в растворе Na_2SO_4					
	остаток на сите 900 отв/см²	прошло через сито 4900 отв/см²		15 дней	1 месяц	2 месяца	3 месяца	6 месяцев	9 месяцев	12 месяцев	1 месяц	2 месяца	3 месяца	6 месяцев	9 месяцев	12 месяцев	1 месяц	2 месяца	3 месяца	6 месяцев	9 месяцев	12 месяцев	1 месяц	2 месяца	3 месяца	6 месяцев	9 месяцев	12 месяцев
Цемент ВФ	0,5	95,2	8,9	26	30	33	38	33	35	33	34	36	45	42	40	41	33	31	30	32	32	35	28	30	18	16	16*	19*
Цемент ВФ с 30% глиежа	0,4	95,5	8,5	26	34	35	40	44	41	47	38	48	60	55	50	55	36	49	44	47	42	48	39	41	50	27	25	17
Цемент ВФ с 50% глиежа	0,4	95,0	8,1	21	34	37	41	42	46	47	37	49	48	53	51	55	30	45	41	47	56	49	36	44	43	35	22	20
Цемент А	0,5	95,9	9,6	25	34	36	38	42	42	41	34	32	33	32	36	36	34	28	26	25	33	36	20	25	22	18	16*	16*
Цемент А с 30% глиежа	0,4	95,3	9,3	24	37	38	41	46	42	40	37	47	44	54	52	54	33	36	39	42	36	40	35	37	41	33	24	27
Цемент А с 50% глиежа	0,4	94,9	8,2	20	30	33	34	38	39	36	37	42	41	48	48	47	31	36	41	42	40	38	32	40	51	19	25	17
Цемент В	0,1	96,3	9,6	31	29	32	37	38	44	35	31	25	29	26	22	20	27	30	29	29	32	33	15	14	14	18*	21*	18*
Цемент В с 50% глиежа	0,2	97,6	8,9	21	24	28	36	37	36	39	29	34	45	45	43	44	26	28	35	36	36	33	22	28	29	42	35	25
Пуццолановый портландцемент с брянским трепелом	0,4	93,9	10,7	22	27	29	31	41	45	40	36	35	46	48	48	49	29	35	33	35	37	34	36	32	36	43	36	31

* Звездочки у цифр указывают на момент появления трещин на образцах.

общем содержании минералов-плавней до 20%, твердеет в сульфатных растворах, близких по составу к агрессивным под почвенным водам Средней Азии, так же, как в пресной воде.

4. Пуццолановый цемент с 50% глиежа, приготовленный на основе портландцемента с содержанием трехкальциевого алюмината до 5%, при общем содержании минералов-плавней до 21% с коэффициентом насыщения 0,80—0,92, приобретает устойчивость в 3%-ном растворе сернокислого натрия. Коэффициент стойкости — $КС_6$ не ниже 0,80. Образование сульфата и сульфоалюмината кальция наблюдается только в первые сроки твердения до одного месяца. С течением времени этот процесс затухает.

Таким образом, доказана возможность получения на одном из цементных заводов республики целой серии специальных цементов, удовлетворяющих требованиям строителей Главного Туркменского канала для разных зон канала.

Значительный интерес для получения гидротехнических цементов в республиках Средней Азии представляют местные лессовидные суглинки. Мы установили [11], что лессовидные суглинки, обожженные в температурном интервале 650—750°, приобретают свойства гидравлического вяжущего вещества. Гидравлические вяжущие свойства обуславливаются образованием при обжиге моноалюмината и β-ортосиликата кальция. Полученный цемент назван «лессовым цементом». Твердение его происходит с образованием гидрогеля моносиликата кальция и двухкальциевого гидроалюмината. По своей прочности он значительно выше лучших сортов роман-цемента. В растворах

Таблица 7

Сульфатостойкость цемента ВФ с добавкой 50% глиежа в различных средах

Наименование и состав цемента	Тонкость помола (в %): остаток на сите 900 отв/см²	Тонкость помола (в %): прошло через сито 4900 отв/см²	Вода затворения в %	Предел прочности на изгиб раствора 1 : 3,5 в кг/см²: в питьевой воде, 15 дней	в питьевой воде, 1 месяц	в питьевой воде, 3 месяца	в питьевой воде, 6 месяцев	в питьевой воде, 12 месяцев	в насыщенном растворе $CaSO_4$, 1 месяц	в насыщенном растворе $CaSO_4$, 3 месяца	в насыщенном растворе $CaSO_4$, 6 месяцев	в насыщенном растворе $CaSO_4$, 12 месяцев	в растворе № 3, 1 месяц	в растворе № 3, 3 месяца	в растворе № 3, 6 месяцев	в растворе № 3, 12 месяцев	в растворе № 4, 1 месяц	в растворе № 4, 3 месяца	в растворе № 4, 6 месяцев	в растворе № 4, 12 месяцев	в растворе 0,58% Na_2SO_4 (4000 мг/л SO_4''), 1 месяц	3 месяца	6 месяцев	12 месяцев	в растворе 1,18% Na_2SO_4 (8000 мг/л SO_4''), 1 месяц	2 месяца	6 месяцев	12 месяцев
Цемент ВФ	0,1	98	10	18	26	29	32	35	27	29	34	24	34	32	29	20	31	27	20	20	26	28	31	27	28	32	32	26
Цемент ВФ с 50% глиежа	0,2	96	11,7	20	23	28	35	33	30	34	34	33	29	35	42	39	34	37	43	42	27	35	35	31	29	30	35	35

сульфатов лессовый цемент твердеет лучше, чем в пресной воде. Малая воздухоустойчивость лессового цемента, обусловливающаяся отрицательным влиянием углекислого газа воздуха, полностью устраняется добавками силикатцемента.

В результате лабораторных, полупроизводственных и производственных исследований [12] установлена возможность получения трех марок лессового цемента по прочности:

1 марка «250» с 50% портландцемента
2 марка «200» с 30% портландцемента
3 марка «100» с 10% портландцемента

Цементы марок «200» и «250» могут применяться наравне с пуццолановыми портландцементами в бетоне и железобетоне в гидротехническом строительстве; лессовый цемент с 10% портландцемента — для растворов. Лессовый цемент с 50% портландцемента апробирован в гидротехническом строительстве и зарекомендовал себя как качественный гидротехнический цемент.

К числу больших вопросов в области химии и технологии цементов, не получивших пока положительного разрешения, но имеющих большое практическое значение, относится магнезиальная агрессия цементов. В маломагнезиальных сульфатных растворах (до 1%) сульфатостойкие пуццолановые цементы не подвергаются агрессии, но в растворах большей концентрации они разрушаются даже быстрее, чем портландские цементы. Поэтому вопрос о получении цементов, устойчивых в растворах сульфата магния повышенной концентрации, является весьма актуальным.

В этом свете большой интерес представляет исследование старшего научного сотрудника нашей лаборатории Рагозиной. Занимаясь изучением процессов твердения синтетических цементов, состоящих из различных количеств моноалюмината и ортосиликата кальция в солевых растворах Рагозина установила их высокую сопротивляемость сульфатной и магнезиальной агрессии. В развитие этих исследований Рагозина получила глиноземисто-белитовый цемент. Этот цемент в смеси с 15% ангидрита, имея прочность в пластичных растворах 200 кг/см^2, обнаруживает большую устойчивость в 3%-ном растворе сернокислого магния.

Химический институт
Академии наук Уз. ССР

Поступило
10.II.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Байков, Гидравлические цементы и гидравлические добавки, их состав, твердение и разрушение в природных условиях, Пуццолановые цементы, М., НКПС, 1927, 56.
2. С. Н. Дружинин, Гидравлические добавки и пуццолановые портландцементы, Пуццолановые цементы, М., НКПС, 1927, 14.
3. В. А. Кинд, Труды конференции по коррозии бетона, Изд. АН СССР, 1937, вып. 1,113.
4. В. Н. Юнг, Пуццолановые цементы, Изд. Ин-та цементов, 1936.
5. П. П. Будников, Труды конференции по коррозии бетона, Изд. АН СССР, 1937, вып. 1, 145.
6. М. И. Мякинченко, Труды Института химии АН Узб. ССР, 1952.
7. В. Н. Юнг, Основы технологии вяжущих веществ, Госстройиздат, М., 1951.
8. И. С. Канцепольский, Глиеж — портландцемент, Труды Узб. филиала АН СССР, 1941.
9. И. С. Канцепольский, Гидравлические цементы на местном сырье, Юбилейный сборник, посвященный 25-летию Узб. ССР, 1949.
10. Ю. Т. Ташпулатов и И. Х. Колонтаров, Труды Института химии АН Узб. ССР, 1952.
11. И. С. Канцепольский, Г. В. Галкина, Т. А. Рагозина, Л-цемент, Сырьевые ресурсы Узбекистана, Изд. Узб. филиала АН ССР, 1940.
12. И. С. Канцепольский, Л-цемент, Строительные материалы Узбекистана, Институт сооружений АН Узб. ССР, 1951.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 4

А. Н. НЕСМЕЯНОВ, О. А. РЕУТОВ, С. С. ПОДДУБНАЯ

ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ РТУТНООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 1. ПОЛУЧЕНИЕ ДИАСТЕРЕОМЕРНЫХ *l*-МЕНТИЛОВЫХ ЭФИРОВ α-БРОММЕРКУРФЕНИЛУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Оптически активные металлоорганические соединения, содержащие атом металла, связанный с асимметрическим атомом углерода, изучены весьма слабо. В литературе описаны работы только по получению оптически активных металлоорганических соединений щелочных металлов, магния и ртути. Несмотря на многочисленные попытки [1—7], до самого последнего времени не удавалось получить оптически активные металлоорганические соединения щелочных металлов. В 1950 г. Летзингеру [8] удалось получить оптически активный 2-литийоктан; об оптической активности последнего он судил по продукту его карбонизации.

Попытки получения оптически активных магнийорганических соединений до сих пор не увенчались успехом [9—11], а работа Уитмора и Гарримана [12] по получению оптически активного магнийорганического соединения из 1-бром-2-метилбутана, в котором магний связан с углеродным атомом, соседним с асимметрическим, вызывает сомнения, так как ее экспериментальные результаты недостаточно четки.

Оптически активные ртутноорганические соединения были получены Марвелом с сотрудниками при присоединении уксуснокислой ртути к ментиловому [13] и борниловому [14] эфирам коричной кислоты:

$$C_6H_5-CH=CH-COOR+Hg(CH_3COO)_2+CH_3OH \rightarrow$$

$$\rightarrow C_6H_5-\overset{*}{C}H(OCH_3)-\overset{*}{C}H(HgOCOCH_3)-COOR + CH_3COOH.$$

Действием хлористого, бромистого или иодистого калия ацетат превращался в хлорид, бромид или иодид, после чего производилось разделение диастереомеров. Во всех случаях было выделено лишь два диастереомера вместо четырех теоретически возможных; последнее обстоятельство послужило Пфейферу основанием подвергнуть сомнению правильность вышеприведенной формулы для продуктов присоединения уксуснокислой ртути к эфирам коричной кислоты и предположить, что эти продукты присоединения представляют собой комплексные соединения [15]. В настоящее время, в связи с результатами исследования одного из нас с сотрудниками [16—19] строения и причин двойственной реакционной способности продуктов присоединения галогенидов тяжелых металлов к ацетилену и этилену, едва ли можно сомневаться в том, что продукты присоединения ацетата ртути к эфирам коричной кислоты представляют собой также истинные металлоорганические соединения.

В связи с этим возможны два предположения. Одно из них заключается в том, что Сэндборну и Марвелу не удалось выделить всех четырех диастереомеров. Второе заключается в том, что при присоединении ацетата ртути к эфирам коричной кислоты действительно образуются только два диастереомера из четырех возможных вследствие определенной сте-

реохимической направленности реакции присоединения солей ртути по двойной углерод-углеродной связи (транс-присоединение).

Мы решили получить оптически активное ртутноорганическое соединение, строение которого допускало бы возможность существования только двух диастереомеров, применив для этой цели реакцию бромпроизводных с металлической ртутью *, разработанную двумя из нас и Беспрозванным [20]. *l*-Ментиловый эфир α-бромфенилуксусной кислоты при энергичном встряхивании реагирует с металлической ртутью, давая оптически активное ртутноорганическое соединение:

$$C_6H_5-\overset{*}{C}H(Br)-COOC_{10}H_{19}+Hg\rightarrow C_6H_5-\overset{*}{C}H(HgBr)-COOC_{10}H_{19}.$$

Эта реакция проведена нами для двух стереоизомерных ментиловых эфиров α-бромфенилуксусной кислоты. В литературе [21] даны следующие константы для обоих стереоизомеров: стереоизомер (I) — т. пл. 78—79°; $[\alpha]_D$ +9,4°; стереоизомер (II) — т. пл. 40—41°; $[\alpha]_D$ —139,8°. Константы полученного нами изомера (I) совпадают с литературными, однако, несмотря на то что мы проводили синтез ментилового эфира α-бромфенилуксусной кислоты в общей сложности не менее 15 раз двумя различными путями, нам ни разу не удалось получить изомер (II) в кристаллическом виде ни при продолжительном стоянии вещества (два месяца), ни при попытке перекристаллизовать его из какого-либо растворителя. Удельное вращение полученного нами изомера (II): $[\alpha]_D^{18}$ — 98,5°.

Оба стереоизомера реагируют со ртутью с различной скоростью. Так, реакция жидкого изомера (II) с избытком ртути при энергичном встряхивании реакционной смеси протекает на холоду в течение 0,5—1 часа с выходом 29% от теоретич. Твердый же стереоизомер (I) в бензольном растворе при встряхивании со ртутью на холоду в течение 250 час. дает ртутноорганическое соединение только с выходом 2,4%. Столь медленное течение реакции, повидимому, связано с уменьшением концентрации ментилового эфира; кроме того, наилучшим растворителем для проведения реакций галоидопроизводных жирных или жирно-ароматических соединений со ртутью обычно является этиловый спирт (а не бензол), который в данном случае применить нельзя, так как твердый изомер ментилового эфира растворяется в нем плохо. Различная скорость реакции, повидимому, хотя бы отчасти зависит от того обстоятельства, что оба изомера являются не антиподами, а диастереомерами и, следовательно, в общем случае могут обладать различной реакционной способностью. Если проводить взаимодействие твердого изомера ментилового эфира α-бромфенилуксусной кислоты со ртутью при 95—100° без растворителя, реакция заканчивается за 4 часа и приводит к образованию ртутноорганического соединения с выходом в 36%.

При взаимодействии металлической ртути как с жидким, так и с твердым изомерами ментилового эфира α-бромфенилуксусной кислоты образуется смесь двух диастереомерных ментиловых эфиров α-броммеркурфенилуксусной кислоты. Ртутноорганические диастереомеры удалось разделить дробной кристаллизацией из метилового спирта или ацетона. Константы полученных соединений: диастереомер (I) — т. пл. 162—163°; $[\alpha]_D^{18}$ — 96,5° ± 1°; диастереомер (II) — т. пл. 152—154°; $[\alpha]_D^{18}$ — 49,3° ± 1°.

Следует отметить, что при взаимодействии как жидкого **, так и твер-

* Другие методы синтеза ртутноорганических соединений (посредством гриньярова реактива, действием амальгамы натрия на галоидопроизводные и т. п.) в данном случае не применимы, так как не дают возможности получить ртутноорганические соединения с активными группами, без которых невозможно разделить стереоизомеры.

** То обстоятельство, что жидкий изомер ментилового эфира α-бромфенилуксусной кислоты возможно содержал примесь своего диастереомера, при нашем методе работы не имеет значения.

дого изомеров ментилового эфира α-бромфенилуксусной кислоты со ртутью образуется эквимолекулярная смесь ртутноорганических диастереомеров (углы вращения образующейся в различных случаях смеси диастереомеров равны: —71,1°; —73,8°; —75,7°; вычисленный угол вращения эквимолекулярной смеси диастереомеров равен $\left(-\frac{96,5° + 49,3°}{2} = -72,9° \pm 1°\right)$. Этот факт свидетельствует о том, что свободный радикал с нечетным электроном на углеродном атоме не сохраняет конфигурации того соединения, из которого он образуется, а становится плоским *.

Как было показано [20], взаимодействие металлической ртути с галоидными алкилами представляет собой гомолитическую реакцию, ускоряющуюся при добавлении органических перекисей и при облучении ультрафиолетовым светом. Таким образом, механизм взаимодействия ментилового эфира α-бромфенилуксусной кислоты [будь то изомер (I) или изомер (II)] со ртутью может быть представлен следующим образом:

$$C_6H_5(H)C(Br)COOC_{10}H_{19} + \cdot Hg\cdot \longrightarrow \underset{(А)}{C_6H_5(H)\dot{C}{-}COOC_{10}H_{19}} + HgBr \qquad (1)$$

$$C_6H_5(H)\dot{C}{-}COOC_{10}H_{19} + \cdot Hg\cdot \longrightarrow \underset{(Б)}{C_6H_5(H)C(COOC_{10}H_{19})Hg\cdot} \qquad (2)$$

$$C_6H_5(H)C(COOC_{10}H_{19})Hg\cdot + Br\!:\!C(C_6H_5)(H)COOC_{10}H_{19} \longrightarrow \underset{(В)}{C_6H_5(H)C(COOC_{10}H_{19})HgBr} + \cdot C(C_6H_5)(H)COOC_{10}H_{19} \text{ и т. д.} \qquad (3)$$

В первой стадии происходит гомолитический разрыв связи углерод-бром в результате атаки атома ртути (или под действием света) и образование свободного радикала.

Если бы неспаренный электрон свободного радикала способен был закреплять конфигурацию, происходило бы образование (хотя бы преимущественно) одного из ртутноорганических диастереомеров. Так как в действительности из обоих изомеров ментилового эфира α-бромфенилуксусной кислоты образуется эквимолекулярная смесь ртутноорганических диастереомеров, то, очевидно, что радикал (А) имеет плоскую конфигурацию, вследствие чего атака его атомом ртути равновероятна как с одной, так и с другой стороны.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Получение диастереомерных *l*-ментиловых эфиров α-бромфенилуксусной кислоты

Ментиловый эфир рацемической α-бромфенилуксусной кислоты был получен с выходом 68,5% от теоретич. при этерификации α-бромфенилуксусной кислоты *l*-ментолом в присутствии хлористого водорода [21]. При стоянии вещество отчасти закристаллизовывалось. Неделю спустя осадок отфильтрован и дважды перекристаллизован из метилового спирта; т. пл. 80°; $[\alpha]_D^{18}$ +10,9° ± 0,3° (в спирте); (C = 2,333**; l = 2;

---

* В литературе по этому вопросу имеются противоречивые предположения. Так, Уэллис, Адамс [22], а также Браун, Хараш и Чао [23] считают, что свободный радикал имеет плоскую конфигурацию; Дрикос и Карагунис [24] считают, напротив, что нечетный электрон свободного радикала способен закреплять конфигурацию.

** Коцентрация C везде выражена в граммах вещества в 100 г растворителя

α_D^{18} $+0,66° \pm 0,02°$); литературные данные: т. пл. 78—79°; $[\alpha]_D + 9,4°$ (в спирте) [21].

Найдено %: C 61,30; 61,32: H 7,24; 7,28
$C_{18}H_{25}O_2Br$. Вычислено %: C 61,19; H 7,13

Изомер (II) был получен в виде густой жидкости. Вещество не закристаллизовывается при стоянии в течение двух месяцев, а также не кристаллизуется из водного спирта, гептана, бензола, эфира и других растворителей: т. кип. 223—225° (22 мм); $[\alpha]_D^{18} - 98,5°$ (в спирте); ($C = 0,739$; $l = 2$; $\alpha_D^{18} - 1,13°$). Литературные данные: т. пл. 40—41°; $[\alpha]_D^{18} - 139,8°$ [21]; т. кип. 225° (22 мм) [25].

2. Взаимодействие *l*-ментиловых эфиров *d*- и *l*-α-бромфенилуксусных кислот с металлической ртутью

а) **Взаимодействие жидкого изомера *l*-ментилового эфира α-бромфенилуксусной кислоты со ртутью.** Смесь 149 г (0,42 мол.) *l*-ментилового эфира α-бромфенилуксусной кислоты с $[\alpha]_D^{18} - 98,5°$ и 1177 г (5,86 г-ат.) металлической ртути энергично встряхивалась до загустевания (полчаса). Сутки спустя загустевшая реакционная смесь промывалась 96%-ным спиртом, а ртутноорганическое соединение экстрагировано из осадка горячим ацетоном. После испарения ацетона получено 68 г неперекристаллизованного *l*-ментилового эфира α-броммеркурфенилуксусной кислоты с выходом в 29,2% от теоретич. Угол вращения неперекристаллизованного вещества (промытого циклопентаном): $[\alpha]_D^{18} -71,1°$* ($C = 0,777$; $l = 2$; $\alpha_D^{18} -0,98°$). После перекристаллизации из спирта т. пл. 158—161°; $[\alpha]_D^{18} -74,6°$ ($C = 2,037$; $l = 2$; $\alpha_D^{18} -2,67°$).

Найдено %: C 39,02; 39,14; H 4,59; 4,55
$C_{18}H_{25}O_2HgBr$. Вычислено %: C 39,03; H 4,55

Полученный *l*-ментиловый эфир α-броммеркурфенилуксусной кислоты хорошо растворим в хлороформе, ацетоне, хуже — в бензоле, толуоле, плохо — в эфире; кристаллизуется из этилового спирта, метилового спирта, четыреххлористого углерода, бензола, ацетона. Вещество описывается впервые.

После перекристаллизации из различных растворителей вещество обладает различным удельным вращением; из ацетона: $[\alpha]_D^{18} - 91,2°$ ($C = 0,731$; $l = 2$; $\alpha_D^{18} - 1,17°$); из четыреххлористого углерода: $[\alpha]_D^{18} - 64°$ ($C = 0,95$; $l = 2$; $\alpha_D^{18} - 1,07°$); из бензола: $[\alpha]_D^{18} - 75,2°$ ($C = 0,643$; $l = 2$; $\alpha_D^{18} - 0,85°$).

Столь большая зависимость угла вращения от характера растворителя, из которого кристаллизуется вещество, дает основание считать, что последнее представляет собой смесь двух диастереомеров, обладающих различной растворимостью и различной вращательной способностью.

б) **Взаимодействие твердого изомера *l*-ментилового эфира α-бромфенилуксусной кислоты со ртутью в бензоле.** Смесь 35 г (0,09 мол.) ментилового эфира α-бромфенилуксусной кислоты с т. пл. 80° и удельным вращением $[\alpha]_D^{18} + 10,9°$ в бензольном растворе и 88 г (0,44 г-ат.) металлической ртути встряхивалась ~ 250 час. Бензол испарен, остаток промыт спиртом и экстрагирован горячим ацетоном. В ацетоновый раствор переходит ртутноорганическое соединение вместе с непрореагировавшим исходным ментиловым эфиром α-бромфенилуксусной кислоты. Ацетон испарен, ртутноорганическое соединение отмыто эфиром от исходного вещества. Получено 1,3 г ментилового эфира α-броммеркурфенилуксусной кислоты

* Здесь, как и везде, далее, удельное вращение измерено в бензоле.

(2,4% от теоретич.) с т. пл. 155—156°. После перекристаллизации из метилового спирта т. пл. 157—158°. Смешанная проба плавления с заведомым ментиловым эфиром α-броммеркурфенилуксусной кислоты (т. пл. 157—158°; $[\alpha]_D^{18}$ — 75,8°) депрессии температуры плавления не дает. Удельное вращение $[\alpha]_D^{18}$ — 73,8° (C = 0,783; l = 2; α_D^{18} — 1,02°).

в) **Взаимодействие твердого изомера ментилового эфира α-бромфенилуксусной кислоты со ртутью при 95—100°.** Смесь 79 г (0,22 мол.) ментилового эфира α-бромфенилуксусной кислоты (т. пл. 79—80°; $[\alpha]_D^{18}$ +11,2°) и 235 г (0,86 г-ат.) металлической ртути нагревалась в течение 4 час. до 95—100° при энергичном перемешивании. К концу этого времени жидкая вначале реакционная смесь затвердевает. Спустя сутки, смесь промыта эфиром для удаления непрореагировавшего исходного вещества, а образовавшееся ртутноорганическое соединение экстрагировано хлороформом. После испарения хлороформа получено 44,5 г ментилового эфира α-броммеркурфенилуксусной кислоты (35,9% от теории), который после перекристаллизации из метилового спирта имеет т. пл. 155—157°; $[\alpha]_D^{18}$ — 75,7° (C = 0,764; l = 2; α_D^{18} — 1,02°).

3. Разделение диастереомерных *l*-ментиловых эфиров *d*- и *l*- α-броммеркурфенилуксусных кислот

Разделение веществ проводилось путем многократной перекристаллизации. Попытки применить в качестве растворителей для кристаллизации бензол и четыреххлористый углерод к успеху не привели. После трехкратной перекристаллизации из бензола угол вращения уменьшился до —58,1°. а вещество потемнело вследствие частичного разложения с выделением металлической ртути. При кристаллизации вещества из четыреххлористого углерода угол вращения меняется незначительно. Так, после трех перекристаллизаций $[\alpha]_D^{18}$ — 73,8°; после четырех — $[\alpha]_D^{18}$ — 78,5°; для полного разделения диастереомеров необходимо еще несколько перекристаллизаций.

Полное разделение диастереомеров удалось осуществить перекристаллизацией из большого количества метилового спирта. 6 г ментилового эфира α-броммеркурфенилуксусной кислоты перекристаллизованы из 200 мл метилового спирта. После первой кристаллизации получено вещество с т. пл. 159—160° и $[\alpha]_D^{18}$ — 89,7° (C = 0 656; l = 2; α_D^{18} — 1,03°). После второй перекристаллизации получено 2,5 г вещесва с т. пл. 162—163° и $[\alpha]_D^{18}$ — 96,7° (C = 0,658; l = 2; α_D^{18} — 1,12°).

При дальнейшей перекристаллизации угол вращения и температура плавления не изменяются. Так, после третьей перекристаллизции т. пл. 162—163°; $[\alpha]_D^{18}$ — 96,4° ± 1° (C = 0,635; l = 2; α_D^{18} — 1,10° ± ±0,01°). Вещество описывается впервые.

Найдено %: C 39,18; 39,19; H 4,55 4,74
$C_{18}H_{25}O_2HgBr$. Вычислено %: C 39,03; H 4,78;

Изомер (II) ментилового эфира α-броммеркурфенилуксусной кислоты (легко растворимый) выделен из фильтрата. Фильтрат после первой кристаллизации выпарен досуха. Полученный остаток подвергнут дробной кристаллизации из метилового спирта. С этой целью осадок растворен в минимальном количестве кипящего метилового спирта; после охлаждения раствора выпал осадок (фракция I) с т. пл. 159—160° и $[\alpha]_D^{18}$ — 85,5° (C = 0,666; l = 2; α_D^{18} — 1,00°). Каждая из последующих фракций представляла собой осадок, выпавший при упаривании фильтрата до половины объема. Угол вращения фракции (III): $[\alpha]_D^{18}$ — 52,5° (C = 0,703; l = 2;

α_D^{18} — 0,65°); угол вращения фракции (IV): $[\alpha]_D^{18}$ — 50,9° ± 1 (C = 0,483; l = 2; α_D^{18} — 0,43 ± 0,01°). В дальнейшем угол вращения не изменяется. Так, для фракции (V): $[\alpha]_D^{18}$ — 49,3° ± 1° (C = 0,671; l = 2; α — 0,57° ± 0,01°); т. пл. 152—154°. Вещество описывается впервые.

Найдено %: C 39,31; 39,35; H 4,75; 4,74
$C_{18}H_{25}O_2HgBr$. Вычислено %: C 39,03; H 4,55

Разделение диастереомеров может быть также осуществлено путем перекристаллизации из ацетона. После двух перекристаллизаций из ацетона получено вещество с т. пл. 160—161°; $[\alpha]_D^{18}$ — 92,4° (C = 0,695; l = 2; α_D^{18} — 1,13°). После трех перекристаллизаций из ацетона вещество имеет т. пл. 162—163°; $[\alpha]_D^{18}$ — 95,9 ± 1° (C = 0,725; l = 2; α_D^{18} —1,36° ± 0,01°).

ВЫВОДЫ

1. При взаимодействии стереоизомерных l-ментиловых эфиров α-бромфенилуксусной кислоты с металлической ртутью образуется эквимолекулярная смесь диастереомерных ментиловых эфиров α-броммеркурфенилуксуной кислоты.

2. Факт образования эквимолекулярной смеси диастереомерных l-ментиловых эфиров α-броммеркурфенилуксуной кислоты является доводом в пользу того предположения, что свободный радикал с неспаренным электроном на углеродном атоме имеет плоскую конфигурацию.

3. Получены в чистом виде два диастереомера l-ментилового эфира α-броммеркурфенилуксусной кислоты при дробной кристаллизации их смеси из метилового спирта или ацетона.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
2.XI.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Schlenk. E. Bergmann, Ann. 463, 98, 106 (1928).
2. E. Ott, Ber. 61, 2124 (1928).
3. G. F. Wright, J. Am. Chem. Soc. 61, 2106 (1939).
4. E. S. Wallis, F. H. Adams, J. Am. Chem. Soc. 55, 3838 (1923).
5. D. S. Tarbell. M. Weiss, J. Am. Chem. Soc. 61, 1203 (1939).
6. K. Ziegler, A. Wenz, Ber. 83, 354 (1950).
7. G. Wittig, F. Vigal, E. Bohnert, Ber. 83, 359 (1950).
8. R. Letsinger, J. Am. Chem. Soc. 72, 4848 (1950).
9. R. Pickard, J. Kenyon. J. Chem. Soc. 99, 65 (1911).
10. A. Schwartz, J. Johnson, J. Am. Chem. Soc. 53, 1063 (1931).
11. C. Porter, J. Am. Chem. Soc. 57, 1436 (1935).
12. F. Whitmore, B. Harriman, J. Am. Chem. Soc. 60, 2821 (1938).
13. L. Sandborn, C. Marvel, J. Am. Chem. Soc. 48, 1409 (1926).
14. E. Griffith, C. Marvel, J. Am. Chem. Soc., 53, 789 (1931).
15. P. Pfeiffer, Naturwissenschaften 14, 1100 (1926).
16. А. Н. Несмеянов и Р. Х. Фрейдлина, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 14 (1942).
17. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и А. Е. Борисов, Изв. АН СССР, ОХН № 2, 137 (1945).
18. А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 239 (1945).
19. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, А. Е. Борисов, Юбилейный сборник, посвященный тридцатилетию Великой Октябрьской социалистической революции, ч. I, М.— Л., АН СССР, 1947, стр. 658—682.
20. О. А. Реутов и М. А. Беспрозванный, ДАН 80, № 5, 765 (1951); О. А. Реутов и А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР, ОХН, № 4 (1953).
21. A. McKenzie, J. Smith, J. Chem. Soc. 125, 1586 (1924).
22. E. S. Wallis, F. H. Adams, J. Am. Chem. Soc. 55, 3838 (1933).
23. H. Brown, M. Kharasch, T. Chao, J. Am. Chem. Soc. 62, 3435 (1940).
24. C. Karagunis, C. Drikos, Z. phys. Chem. 26, 428 (1934).
25. J. Cohen, J. Chem. Soc. 99, 1065 (1911).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 4

О. А. РЕУТОВ и А. Н. НЕСМЕЯНОВ

СИНТЕЗ РТУТНООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПУТЕМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ГАЛОИДОПРОИЗВОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ РТУТЬЮ

В литературе описаны немногочисленные примеры реакций органических иодпроизводных с металлической ртутью, приводящих к образованию ртутноорганических соединений. Таковы реакции иодистого метила [1], иодистого этила [2], иодистого аллила [3], иодистого пропаргила [4], ω-иодфенилацетилена [5], иодистого метилена, иодоформа [6] и иодистого бензила [7] с металлической ртутью. При этом считалось, что хлор- и бромпроизводные жирного и жирно-ароматического ряда (за исключением бромбензилцианида [8]), а также все ароматические галоидопроизводные с металлической ртутью не реагируют.

В настоящей и в ранее опубликованной [9] работах показано, что бромпроизводные, в молекуле которых связь углерод-бром активирована сопряжением с двойной связью $\left(>C=\overset{|}{C}-\underset{|}{\overset{|}{C}}-Br \text{ или } O=\overset{|}{C}-\underset{|}{\overset{|}{C}}-Br \right)$, способны реагировать с металлической ртутью, давая ртутноорганические соединения типа R — HgBr; ароматические иодпроизводные способны взаимодействовать со ртутью, давая ртутноорганические соединения только при облучении ултрафиолетовым светом.

Бромистый аллил медленно взаимодействует со ртутью в темноте, образуя аллилмеркурбромид:

$$CH_2=CH-CH_2Br+Hg \rightarrow CH_2=CH-CH_2HgBr.$$

Реакция ускоряется при облучении реакционной смеси светом ртутно-кварцевой лампы, помещенной в стеклянный сосуд, и значительно ускоряется при замене стеклянного сосуда кварцевым, который пропускает ультрафиолетовые лучи; в последнем случае необходимо весьма энергичное перемешивание *, так как иначе у стенок кварцевого сосуда быстро образуются ртутноорганические полимеры. В табл. 1 приведены результаты взаимодействия бромистого аллила с избытком металлической ртути в различных условиях.

Бромистый циннамил быстро реагирует со ртутью без облучения, образуя циннамилмеркурбромид с выходом в 82%:

$$C_6H_5-CH=CH-CH_2Br+Hg \rightarrow C_6H_5-CH=CH-CH_2-HgBr.$$

Реакция идет настолько энергично, что во избежание полимеризации и осмоления бромистого циннамила последний необходимо разбавлять этиловым спиртом.

* Наиболее пригодной оказалась быстроходная мешалка, изготовленная из ерша для мытья посуды. Такая импровизированная мешалка хорошо эмульгирует ртуть в галоидопроизводном соединении и непрерывно удаляет со стенок пробирки пленку твердых продуктов реакции, которая обычно препятствует облучению реакционной смеси.

Таблица 1

Взаимодействие бромистого аллила с металлической ртутью

№ по пор.	Источник облучения	Реакционный сосуд	Перемешивание	Количество бромистого аллила в г	Время реакции в час.	Выход в %	Примечания
1	Лампа ПРК-4	Кварцевая пробирка	Вибрационная машина	10	48	9	Наряду с $CH_2{=}CHCH_2HgBr$ образуются ртутноорганические полимеры (в 1,5 раза больше)
2	То же	Стеклянная пробирка	»	11	48	20	Образуется чистый аллилмеркурбромид без заметной примеси полимерных соединений
3	»	Кварцевая пробирка	Мешалка	11,7	19	30	То же
4	»	Стеклянная пробирка	»	14,8	28	4	»
5	Без облучения в темноте	То же	Вибрационная машина	5,2	48	Менее 1	»
6	То же	»	»	5,2	120	5	»
7	»	»	»	5,2	600	32	»

Этиловый эфир бромфенилуксусной кислоты легко взаимодействует со ртутью без облучения, давая α-броммеркурфенилуксусный эфир с выходом в 73%:

$$C_6H_5-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}-COOC_2H_5 + Hg \rightarrow C_6H_5-\underset{\displaystyle HgBr}{\underset{|}{CH}}-COOC_2H_5$$

Аналогично реагирует и l-ментиловый эфир α-бромфенилуксусной кислоты.

Нам представлялось интересным изучить некоторые свойства полученных представителей класса α-меркурированных сложных эфиров, ранее не описанного. При действии сухого аммиака на хлороформенный раствор этилового и l-ментилового эфиров α-бромфенилуксусной кислоты последние симметризуются по уравнению:

$$C_6H_5-\underset{\displaystyle HgBr}{\underset{|}{CH}}-COOR + 2NH_3 \rightarrow ROOC-\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}}-Hg-\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}}-COOR + NH_2HgBr + NH_4Br.$$

Мы изучили также реакцию α-броммеркурфенилуксусного эфира с хлористым ацетилом в среде абсолютного толуола. При нагревании реакционной смеси на водяной бане происходило отщепление галоидной ртути и образование двух продуктов: С-ацетилфенилуксусного эфира (I) и ацетата энольной формы фенилуксусного эфира (II):

$$C_6H_5-CH(HgBr)-C(=O)OC_2H_5 \xrightarrow{CH_3COCl} C_6H_5-CH(C(=O)CH_3)-C(=O)OC_2H_5 + HgClBr \quad (I)$$

$$C_6H_5-CH(HgBr)-C(=O)OC_2H_5 \xrightarrow{CH_3COCl} C_6H_5-CH=C(OC(=O)CH_3)(OC_2H_5) + HgClBr \quad (II)$$

Образование вещества (II) доказано получением фенилуксусного эфира и уксусной кислоты при обработке смеси веществ (I) и (II) 2,5%-ным водным раствором едкого калия на холоду:

$$C_6H_5-CH=C(OCOCH_3)(OC_2H_5) + KOH \rightarrow C_6H_5CH_2COOC_2H_5 + CH_3COOK.$$

Таким образом, в отличие от α-меркурированных альдегидов и кетонов, реагирующих с галоидными ацилами исключительно с образованием сложных виниловых эфиров [10, 11], например

$$ClHgCH_2CHO + CH_3COCl \rightarrow CH_2=CH-OCOCH_3 + HgCl_2,$$

α-бромфенилуксусный эфир реагирует с хлористым ацетилом как с образованием О-производного (с переносом реакционного центра), так и с образованием С-производного (без переноса реакционного центра).

Попытка получения простейшего α-меркурированного сложного эфира из этилового эфира бромуксусной кислоты не увенчалась успехом. При облучении реакционной смеси ультрафиолетовым светом образуются лишь небольшие количества бромистой и бромной ртути.

Этиловый эфир иодуксусной кислоты, напротив, реагирует с металлической ртутью при облучении, давая этиловый эфир α-иодмеркуруксусной кислоты, хотя и с малым выходом:

$$J-CH_2COOC_2H_5 + Hg \xrightarrow{h\nu} J-Hg-CH_2-COOC_2H_5.$$

При облучении ультрафиолетовым светом с металлической ртутью реагируют даже ароматические иодпроизводные, давая соответствующие ртутноорганические соединения*, например:

$$C_6H_5J + Hg \xrightarrow{h\nu} C_6H_5HgJ;$$
$$\alpha\text{-}C_{10}H_7J + Hg \xrightarrow{h\nu} \alpha\text{-}C_{10}H_7HgJ.$$

При взаимодействии ртути с полибром- и полихлорметанами ртутноорганические соединения не образуются. Бромоформ медленно реагирует со ртутью даже без облучения. Реакция значительно ускоряется в присутствии перекиси бензоила или при облучении ультрафиолетовым светом. При этом образуется смесь бромистой и бромной ртути, а также небольшие количества пентабромэтана в результате каких-то вторичных процессов.

* Почти одновременно с нами [9], синтез фенилмеркуриодида из иодбензола и металлической ртути при облучении осуществили Разуваев и Шубенко [17].

Четыреххлористый углерод при температуре кипения практически не взаимодействует со ртутью. Реакция идет медленно при облучении ультрафиолетовым светом при комнатной температуре, быстрее — при температуре кипения четыреххлористого углерода в присутствии перекиси бензоила или при нагревании смеси четыреххлористого углерода и ртути, нанесенной на сульфат бария, в запаянной ампуле при 120—130°:

$$2CCl_4 + 2Hg \rightarrow CCl_3 - CCl_3 + Hg_2Cl_2.$$

Хлороформ, как и четыреххлористый углерод, очень медленно реагирует со ртутью при облучении без нагревания, образуя каломель. Другие изученные нами случаи взаимодействия галоидопроизводных с металлической ртутью приведены в табл. 2.

Образование ртутноорганических соединений, по всей вероятности, происходит в результате гомолитической реакции, которая может быть представлена следующей схемой:

$$\left.\begin{array}{l} R:X \xrightarrow{h\nu} R\cdot + \cdot X \\ \text{или} \\ R:X + \cdot Hg\cdot \longrightarrow R\cdot + \cdot HgX \end{array}\right\} \qquad (I)$$

$$R\cdot + \cdot Hg\cdot \longrightarrow R - Hg\cdot \qquad (II)$$

$$R - Hg\cdot + X:R \longrightarrow R - HgX + \cdot R \qquad (III)$$

В зависимости от характера радикала и галоида, в той или иной степени, могут идти различные побочные реакции (димеризация радикалов, взаимодействие их с молекулами галоидопроизводных и т. п.).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ*

1. Взаимодействие бромистого аллила с металлической ртутью

а) 10 г бромистого аллила и 34 г металлической ртути (двухкратный избыток) облучали ** в кварцевой пробирке ультрафиолетовым светом в течение 48 час. при механическом встряхивании. Из загустевшей реакционной смеси отгоняли непрореагировавший бромистый аллил, после чего смесь экстрагировали ацетоном. По испарении ацетона сухой остаток экстрагировали спиртом и получали 2,4 г аллилмеркурбромида (9% от теоретич.). Остаток, не растворимый в спирте, имеет низкую нечеткую точку плавления и представляет собой, повидимому, полимер аллилмеркурбромида. Аллилмеркурбромид хорошо растворим в ацетоне, диоксане и бромистом аллиле, плохо растворим в эфире, не растворим в петролейном эфире. После кристаллизации из водного спирта т. пл. 116—118° (при быстром нагревании). При медленном нагревании капилляра вещество превращается в неплавкий полимер. Анализ на ртуть дает несколько завышенные результаты, так как при нагревании с соляной кислотой вещество частично обугливается.

Найдено %: C 11,26; 11,08; H 1,70; 1,78
C_3H_5HgBr. Вычислено %: C 11,18; H 1,55

Литературные данные [12]: т. пл. 124—125°.

б) 11 г бромистого аллила и 36 г ртути (двухкратный избыток) облучали в стеклянной пробирке в течение 48 час. при механическом встряхивании. В результате такой же обработки реакционной смеси, как в предыдущем опыте, получали 6,3 г аллилмеркурбромида (20% от теоретич.). Полимерные ртутноорганические соединения в этом опыте, как и в трех последующих, в сколь-либо заметной степени не образуются.

в) 11,7 г бромистого аллила и 60 г металлической ртути (трехкратный избыток) облучали в течение 19 час. при перемешивании в кварцевой пробирке, снабженной мешалкой, изготовленной из ерша, и обратным холодильником. По окончании реакции в результате обычной обработки получали 9,3 г аллилмеркурбромида (30% от теоретич.).

---

* В проведении опытов принимали участие студ. М. А. Беспрозванный и С. С. Поддубная.

** Во всех случаях облучение производилось ртутно-кварцевой лампой ПРК-4, горелка которой располагалась на расстоянии 20 см от реакционного сосуда.

Таблица 2

Взаимодействие органических галоидопроизводных соединений с металлической ртутью

Исходное галоидопроизводное соединение: название	Исходное галоидопроизводное соединение: формула	Условия реакции	Образующееся ртутноорганическое соединение	Выход в %	Другие продукты реакции
Аллил бромистый	$CH_2{=}CHCH_2Br$	Без облучения, комнатная температура	$CH_2{=}CHCH_2HgBr$	32	Нет
Аллил хлористый	$CH_2{=}CHCH_2Cl$	Облучение, 40°	Нет	—	Hg_2Cl_2
Циннамил бромистый	$C_6H_5CH{=}CHCH_2Br$	Без облучения, комнатная температура	$C_6H_5CH{=}CHCH_2HgBr$	82	Нет
Циннамил хлористый	$C_6H_5CH{=}CHCH_2Cl$	То же	Нет	—	Нет
		Облучение, 40°	Нет	—	Hg_2Cl_2, продукты полимеризации исходного вещества
Бензил бромистый	$C_6H_5CH_2Br$	а) Без облучения, комнатная температура	Нет	—	Нет
		б) Без облучения, 80°	Нет	—	Hg_2Br_2, $HgBr_2$, HBr, смола
		в) Облучение, комнатная температура	Нет	—	Hg_2Br_2, $HgBr_2$, HBr, смола
α-Бромэтилбензол	$C_6H_5CHBrCH_3$	Облучение, 40°	Нет	—	Hg_2Br_2, HBr, смола
Этиловый эфир α-бромпропионовой кислоты	$CH_3CH(Br)COOC_2H_5$	Облучение, 40°	Нет	—	Hg_2Br_2
Этиловый эфир α-броммасляной кислоты	$CH_3CH_2CH(Br)COOC_2H_5$	Облучение, 40°	Нет	—	Hg_2Br_2
Броммалоновый эфир	$CHBr(COOC_2H_5)_2$	Облучение, 40°	Ртутноорганический полимер	—	Нет
α-Бромацетоуксусный эфир	$CH_3COCH(Br)COOC_2H_5$	Без облучения, комнатная температура	»	—	Нет

Таблица 2 (продолжение)

Исходное галоидопроизводное соединение		Условия реакции	Образующееся ртутноорганическое соединение	Выход в %	Другие продукты реакции
название	формула				
Этиловый эфир α-бромфенилуксусной кислоты	$C_6H_5\underset{Br}{\underset{\vert}{CH}}COOC_2H_5$	Без облучения, комнатная температура	$C_6H_5\underset{HgBr}{\underset{\vert}{CH}}COOC_2H_5$	73	Нет
l-Ментиловый эфир α-бромфенилуксусной кислоты	$C_6H_5\underset{Br}{\underset{\vert}{CH}}COOC_{10}H_{19}$	»	$C_6H_5\underset{HgBr}{\underset{\vert}{CH}}COOC_{10}H_{19}$	31	Нет
Этиловый эфир α, α, α-бромфенил-*p*-толилуксусной кислоты	$\begin{matrix}C_6H_5 \\ CH_3C_6H_4\end{matrix}\rangle CBrCOOC_2H_5$	»	Нет	—	Нет
Этиловый эфир α, α, α-бромметилфенилуксусной кислоты	$C_6H_5\overset{CH_3}{\overset{\vert}{C}}BrCOOC_2H_5$	»	Нет	—	Нет
Этиловый эфир бромуксусной кислоты	$BrCH_2COOC_2H_5$	Облучение, 40°	Нет	—	Hg_2Br_2, $HgBr_2$
Этуловый эфир иодуксусной кислоты	$JCH_2COOC_2H_5$	»	$JHgCH_2COOC_2H_5$	—	Hg_2J_2, HgJ_2
α-Бромпропионовый альдегид	$CH_3CHBrCHO$	»	Нет	—	Hg_2Br_2, $HgBr_2$
α-Бромфенилуксусный альдегид	$C_6H_5CHBrCHO$	Без облучения, комнатная температура	Ртутноорганический полимер	—	Нет
ω-Бромацетофенон	$C_6H_5COCH_2Br$	Облучение, 60°	Нет	—	Нет
Бромоформ	$CHBr_3$	а) Без облучения, 100°	Нет	—	Hg_2Br_2, $HgBr_2$, CBr_3-CHBr_2
		б) Облучение, 40°	Нет	—	То же
Хлороформ	$CHCl_3$	Облучение, 40°	Нет	—	Hg_2Cl_2
Четыреххлористый углерод	CCl_4	а) Кипячение в присутствии перекиси бензоила	Нет	—	То же
		б) Нагревание в запаянных ампулах (120—130°)	Нет	—	»
Иодбензол	C_6H_5J	Облучение, 40°	C_6H_5HgJ	8	Hg_2J_2
α-Иоднафталин	α-$C_{10}H_7J$	Облучение, 40°	α-$C_{10}H_7HgJ$	6—8	Hg_2J_2

г) 14,8 г бромистого аллила и 47 г ртути (двухкратный избыток) облучали в течение 28 час. при перемешивании в стеклянной пробирке, снабженной мешалкой из ерша и обратным холодильником. В результате обычной обработки получали 1,5 г аллилмеркурбромида (4% от теории).

д) 5,2 г бромистого аллила и 22 г ртути (150%-ный избыток) встряхивали в пробирке, обернутой в черную бумагу, в течение 600 час. В результате обычной обработки получали 4,5 г аллилмеркурбромида (32% от теоретич.). При проведении этого опыта в течение 120 час. аллилмеркурбромид образуется с выходом в 5%, а при проведении опыта в течение 48 час.— выход ртутноорганического соединения составляет менее 1%.

2. Взаимодействие бромистого циннамила с металлической ртутью

19,7 г бромистого циннамила (0,1 мол.) смешивали с равным объемом 96%-ного этилового спирта и с 100,3 г металлической ртути (0,5 мол.). После 15-минутного энергичного встряхивания реакционная смесь слегка разогревается и загустевает. Непрореагировавшую ртуть сливали, в смесь добавляли этиловый спирт до кашицеобразного состояния и осадок отфильтровывали. Из осадка экстрагировали ртутноорганическое соединение горячим бензолом. Бензольный раствор упаривали до начала кристаллизации. После окончания кристаллизации (2—3 часа) циннамилмеркурбромид отсасывали и промывали холодным бензолом. Вес вещества 32,7 г (82% от теоретич.). Вещество представляет собой белые, слегка желтоватые чешуйки, хорошо растворимые в холодном ацетоне, горячем бензоле, горячем метиловом и горячем этиловом спирте; плохо растворимы в холодном бензоле, холодном метиловом и этиловом спиртах. Наиболее благоприятным растворителем для кристаллизации является бензол; при кристаллизации из метилового или этилового спирта вещество в значительной мере разлагается с выделением металлической ртути и образованием полимерных продуктов; т. пл. 340—345° (при быстром нагревании). При медленном нагревании в капилляре вещество полимеризуется, не плавясь. Вещество описывается впервые.

Найдено %: C 27,33: 27,15; H 2,41; 2,49
C_9H_9HgBr. Вычислено %: C 27,18; H 2,28

Найдено %: Hg 50,42; 50,34
C_9H_9HgBr. Вычислено %: Hg 50,45

3. Взаимодействие этилового эфира α-бромфенилуксусной кислоты с металлической ртутью

150 г бромфенилуксусного эфира (0,617 мол.) и 480 г ртути (2,38 2 г-ат.) встряхивали в склянке с притертой пробкой в течение получаса. После затвердевания смесь оставляли стоять 2—3 часа. Ртутноорганическое соединение извлекали кипящим хлороформом. После испарения хлороформа кристаллы промывали небольшим количеством четыреххлористого углерода для удаления непрореагировавшего бромфенилуксусного эфира и кристаллизовали из этилового спирта. Выход 200 г (73% от теоретич.); т. пл. 125—126°. α-Броммеркурфенилуксусный эфир легко растворим в хлороформе, горячем ацетоне, горячем этаноле, хуже растворим в бензоле, холодном этаноле, четыреххлористом углероде, не растворим в петролейном эфире. Легко разлагается концентрированной соляной кислотой с образованием этилового эфира фенилуксусной кислоты и сулемы. Вещество описывается впервые.

Найдено %: Hg 45,42; 45,72
$C_{10}H_{11}O_2HgBr$. Вычислено %: Hg 45,21

4. Взаимодействие *l*-ментилового эфира α-бромфенилуксусной кислоты с металлической ртутью

33,4 г *l*-ментилового эфира α-бромфенилуксусной кислоты * (0,09 мол.) и 135 г ртути (0,68 2 г-ат.) встряхивали в течение получаса. После затвердевания реакционную смесь оставляли стоять 2—3 часа, после чего экстрагировали ацетоном, ацетоновый раствор испаряли, а остаток промывали холодным спиртом. После кристаллизации из спирта т. пл. 158—161°; выход 15,5 г (31% от теоретич.). Вещество описывается впервые.

Найдено %: C 39,02; 39,14; H 4,59; 4,55
$C_{18}H_{25}O_2HgBr$. Вычислено %: C 39,03; H 4,55

* Применяется свежеприготовленная (жидкая) смесь диастереомеров.

5. Симметризация этилового эфира α-броммеркурфенилуксусной кислоты

В раствор 8 г α-броммеркурфенилуксусного эфира в сухом хлороформе на холоду в течение 10 мин. пропускали ток сухого аммиака. Выпавший хлормеркурамин (~3,5 г) отфильтровывали, хлороформенный фильтрат испаряли под тягой. Масло, оставшееся после испарения хлороформа, закристаллизовывается при стоянии (20—30 час). Вещество промывали холодным петролейным эфиром и холодным метанолом. После двух кристаллизаций из метанола т. пл. 105,5—106,5°; выход 2,0 г (42% от теоретич.). Вещество описывается впервые.

Найдено %: Hg 38,39; 38,44
$C_{20}H_{22}O_4Hg$. Вычислено %: Hg 38,12

6. Взаимодействие α-броммеркурфенилуксусного эфира с хлористым ацетилом

К суспензии 88,72 г (0,2 мол.) α-броммеркурфенилуксусного эфира в 100 мл абсолютного толуола приливали 31,4 г (0,4 мол.) дважды перегнанного хлористого ацетила. Реакция на холоду не идет. Реакционная смесь нагревалась на водяной бане до кипения (2 часа) при тщательной изоляции от влаги воздуха. Неорганический осадок галоидной ртути (49,2 г) отфильтровывался; из фильтрата, окрашенного в светлокоричневый цвет, при атмосферном давлении отгонялись избыток хлористого ацетила, уксусная кислота и большая часть толуола. Остаток перегнан при 18 мм давления, причем после перегона собраны две фракции:

Фр. I, т. кип. 121—125°; 11,8 г
Фр. II, т. кип. 140—160°; 10,4 г

Фракция (I) в основном кипит при 225—226° при нормальном давлении и представляет собой этиловый эфир фенилуксусной кислоты. Жидкость, собранная во фракции (II), быстро обесцвечивает щелочной раствор перманганата и раствор брома в четыреххлористом углероде, а также окрашивается (в спиртовом растворе) в фиолетовый цвет при прибавлении хлорного железа. С фенилгидразином в спиртовом растворе образуется фенилгидразон α-фенилацетоуксусного эфира (т. пл. 104°). При нагревании последнего получен 3-метил-1,4-дифенилпиразолон-(5). После двух перекристаллизаций из спирта т. пл. 195,5—196°. Литературные данные [13]: т. пл. 196°.

Найдено %: N 11,55; 11,34
$C_{16}H_{14}ON_2$. Вычислено %: N 11,20

Таким образом, доказано, что фракция (II) представляет собой С-ацетилфенилуксусный эфир. Для того чтобы установить, содержится ли изомерный О-ацетилфенилуксусный эфир в этой фракции, 5 г последней подвергнуты действию избытка водного 2,5%-ного раствора KOH на холоду (встряхивание в течение часа и оставление на сутки). Образующееся при стоянии масло (1,2 г), которое представляет собой фенилуксусный эфир, отделено. Фенилуксусный эфир омылен щелочью при нагревании. Выделено 0,7 г фенилуксусной кислоты с т. пл. 76° после перекристаллизации из лигроина. Из оставшегося раствора, после подкисления и экстрагирования эфиром, извлечены уксусная и фенилуксусная кислоты; последняя, после кристаллизации из лигроина, плавилась при 76°. На основании выхода фенилуксусного эфира можно заключить, что фракция (II) по меньшей мере на 30% состоит из ацетата энольной формы фенилуксусного эфира.

7. Взаимодействие этилового эфира иодуксусной кислоты с металлической ртутью при облучении ультрафиолетовым светом

5 г иодуксусного эфира, 15 мл абсолютного бензола и 25 г ртути помещали в кварцевую пробирку. Реакционную смесь облучали в течение 16 час. ультрафиолетовым светом при перемешивании мешалкой, изготовленной из ерша. Неорганический осадок, состоявший из непрореагировавшей ртути, иодистой и иодной ртути, отфильтровывали и промывали бензолом. Бензол отгоняли из фильтрата в вакууме. Масло, оставшееся после отгонки бензола, закристаллизовывалось после двухнедельного стояния в вакуум-эксикаторе. Кристаллы переносили на пористую пластинку, отжимали и перекристаллизовывали из метанола. Выход 0,2 г; т. пл. 56—57°.

Этиловый эфир иодмеркуруксусной кислоты представляет собой желтое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в горячем метиловом и горячем этиловом спирте, растворимое в ацетоне и иодуксусном эфире. Холодная концентрированная соляная кислота разлагает его с образованием иодной ртути. Вещество описывается впервые.

Найдено %: C 11,50; 11,33; H 1,78; 1,77
$JHgCH_2CO_2C_2H_5$. Вычислено %: C 11,57; H 1,72

8. Взаимодействие иодбензола с металлической ртутью

10,2 г иодбензола (0,05 мол.) и 50 г ртути (0,25 г-ат.), помещенные в кварцевую пробирку, снабженную мешалкой из ерша, облучали при перемешивании в течение 40 час. По окончании реакции осадок отфильтровывали, промывали петролейным эфиром и экстрагировали ацетоном. По испарении ацетона получали 1,6 г фенилмеркуриодида (8% от теоретич.). После кристаллизации из бензола т. пл. 266°. Литературные данные [14]: т. пл. 266°. Смешанная проба с заведомым фенилмеркуриодидом депрессии температуры плавления не дает. Наряду с фенилмеркуриодидом образуется иодистая ртуть.

9. Взаимодействие α-иоднафталина с металлической ртутью

12,7 г α-иоднафталина (0,05 мол.) и 50 г ртути (0,25 г-ат.) встряхивали в кварцевой пробирке в течение 50 час. При обработке реакционной смеси, как в предыдущем опыте, получали 1,4 г α-нафтилмеркуриодида (6% от теории). После кристаллизации из смеси бензола и спирта т. пл. 184,5°. Литературные данные [14]: т. пл. 185°. Наряду с α-нафтилмеркуриодидом образуется иодистая ртуть.

10. Взаимодействие полигалоидметанов с металлической ртутью

а) **Взаимодействие бромоформа со ртутью в присутствии перекиси бензоила.** 126,5 г бромоформа (0,5 мол.), 20 г ртути, нанесенной на сульфат бария (0,1 г-ат.), и 0,5 г перекиси бензоила помещали в колбу, снабженную мешалкой и капельной воронкой. Реакционную смесь нагревали при перемешивании на кипящей водяной бане 8—10 час., после чего трижды через каждые 2—3 часа добавляли по 0,5 г перекиси бензоила в 10 мл бромоформа. Реакция оканчивается в 16—20 час. (осадок становится белым). Осадок отсасывали и экстрагировали ацетоном. В ацетон переходит бромная ртуть (7,0 г). В остатке остается смесь бромистой ртути и сернокислого бария. Из фильтрата отгоняли бромоформ при 60 мм (67°); остаток — представляет собой загрязненную бензойную кислоту.

б) **Взаимодействие бромоформа со ртутью при облучении.** 126,5 г бромоформа (0,5 мол.) и 20 г ртути на сульфате бария (0,1 2 г-ат.) помещали в кварцевую колбу и облучали ультрафиолетовым светом при перемешивании. Реакция заканчивалась в 28 час. Реакционную смесь разбавляли эфиром и отсасывали осадок, состоявший из бромной ртути, бромистой ртути и сульфата бария. Отгоняли эфир из фильтрата при нормальном давлении, а бромоформ — при 60 мм. Остаток, представляющий собой пентабромэтан, перегоняется при 120° (12 мм). Вес 0,5 г; т. пл. 52—53°. Литературные данные [15]: т. пл. 54°.

в) **Взаимодействие бромоформа со ртутью при 100°.** 126,5 г бромоформа и 20 г ртути на сульфате бария нагревали на кипящей водяной бане до тех пор, пока осадок не становился белым. На это требуется ~60 час. Реакционную смесь обрабатывали, как в предыдущем опыте, и выделяли бромную и бромистую ртуть, а также 0,3 г пентабромэтана.

г) **Взаимодействие четыреххлористого углерода со ртутью в присутствии перекиси бензоила.** В колбу, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и мешалкой, помещали 100 г четыреххлористого углерода, 20 г ртути на сульфате бария и 1 г перекиси бензоила. Нагревали реакционную смесь до кипения и непрерывно перемешивали, прибавляя еще дважды по 0,5 г перекиси бензоила через интервалы в 15 час. Через 50 час. осадок становился совершенно белым. Он состоит из каломели и сульфата бария. Фильтрат испаряли, а остаток, состоявший из гексахлорэтана, подвергали возгонке. Выход гексахлорэтана 1,5 г. После вторичной возгонки т. пл. 185,5—186,5°. Литературные данные [16]: т. пл. 186,85—187,40°.

д) **Взаимодействие четыреххлористого углерода со ртутью при 120—130°.** 77 г четыреххлористого углерода (0,5 мол.) и 100 г ртути на сульфате бария (0,5 г-ат.) нагревали в запаянной ампуле 40 час. при 120—130°. При вскрытии ампулы выделяется небольшое количество хлористого водорода. Содержимое ампулы разбавляли эфиром и отфильтровывали от осадка, состоящего из каломели и сульфата бария. Эфирный раствор испаряли, а остаток подвергали возгонке. Выход чистого гексахлорэтана 3,5 г (6% от теоретич.).

ВЫВОДЫ

1. Исследованы реакции некоторых жирных и ароматических галоидопроизводных с металлической ртутью.

2. Показано, что реакция галоидопроизводных с металлической ртутью активируется ультрафиолетовым светом и перекисью бензоила; это служит доводом в пользу гомолитического механизма изученных реакций.

3. Найдено, что ароматические иодпроизводные, а также жирные и жирно-ароматические бромпроизводные способны реагировать с металлической ртутью, образуя ртутноорганические соединения.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
20.X.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Frankland, Ann. 85, 365 (1853).
2. A. Strecker, Ann. 92, 75 (1854).
3. Н. Н. Зинин, Ann. 96, 363 (1855).
4. L. Henry, Ber. 17, 1132 (1884).
5. I. Nef, Ann. 308, 299 (1899).
6. I. Sakurai, J. Chem. Soc. 37, 658 (1880); 39, 485 (1881); 41, 360 (1882).
7. I. Maynard, J. Am. Chem. Soc. 54, 2108 (1932).
8. А. Е. Кретов и В. А. Абрамов, ЖОХ 7, 1572 (1937).
9. О. А. Реутов и М. А. Беспрозванный, ДАН 80, 765 (1951).
10. А. Н. Несмеянов и И. Ф. Луценко, ДАН 59, 707 (1948).
11. А. Н. Несмеянов, И. Ф. Луценко и З. М. Туманова, Уч. зап. МГУ, вып. 132, 44 (1950).
12. K. V. Vijayaraghavan, J. Ind. Chem. Soc. 17, 589 (1940).
13. W. Beckh, Ber. 31, 3164 (1898).
14. W. Steinkopf, Ann. 413, 329 (1917).
15. I. Densel, Ber. 12, 2208 (1879).
16. W. Städel, Ber. 11, 1738 (1878).
17. Г. А. Разуваев, М. А. Шубенко, ЖОХ 21, 1974 (1951).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 4

К. А. АНДРИАНОВ и А. В. ТОПЧИЕВ

ОСНОВЫ НОМЕНКЛАТУРЫ И КЛАССИФИКАЦИИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Химия высокомолекулярных кремнийорганических соединений в последние два десятилетия оформилась как важнейшее направление развития кремнийорганической химии будущего. Для дальнейшего успешного ее развития необходимо систематизировать уже накопленный материал и разработать номенклатуру и классификацию высокомолекулярных кремнийорганических соединений. Разработка номенклатуры и классификации для этого важнейшего раздела химии кремнийорганических соединений облегчает ее изучение и успех ее дальнейшего развития. В настоящее время названия высокомолекулярных кремнийорганических соединений образуются без определенной системы и очень часто они произвольны и не отражают химического строения самого высокомолекулярного кремнийорганического соединения, а потому по ним нельзя получить представления о возможных химических превращениях и свойствах вещества. В литературе не была еще предложена номенклатура и классификация высокомолекулярных кремнийорганических соединений.

В одной из наших статей были изложены [1] основные принципы предлагаемой нами номенклатуры и классификации низкомолекулярных кремнийорганических соединений. В основу рациональной номенклатуры высокомолекулярных кремнийорганических соединений предлагается положить строение основной цепи макромолекулы. Названия высокомолекулярных кремнийорганических соединений слагаются из числа и названия конечных групп, названия радикалов, атомных групп или атомов, которые связаны с атомом кремния или другими атомами звена цепи молекулы, и указывается их число, названия радикалов, атомных групп или атомов, из которых построена цепь макромолекулы. Число звеньев цепи обозначается приставкой «поли». Для конечных групп указывается их положение у первого и конечного атома ($1 - n$); аналогично строятся названия и сополимеров. Атом кремния называется «силан».

В основу класификации высокомолекулярных кремнийорганических соединений кладем структуру основной цепи молекулы. Исходным веществом для классификации принимается полимерный кремнийводород $H_3Si-[SiH_2]_x-SiH_3$, а все остальные высокомолекулярные кремнийорганические соединения рассматриваются как производные последнего, т. е. как вещества, образовавшиеся от замещения в нем атомов водорода на органические радикалы или атомные группы, и для некоторых классов соединений с одновременным замещением Si — Si-связи на двухвалентный радикал, кислород, аминогруппу (— NH) — и т. д.

При замещении в полимерном кремневодороде водорода на радикалы или атомные группы, например:

Радикалы		Атомные группы
Метил CH_3—	Хлорметил $ClCH_2$—	Метокси CH_3O—
Этил C_2H_5—	Хлорэтил $ClCH_2CH_2$—	Этокси C_2H_5O—
Пропил C_3H_7—	Хлорфенил ClC_6H_4—	Фенокси C_6H_5O
Бутил C_4H_9—	Винил $CH_2{=}CH$—	Анилино C_6H_5NH— и т. д.
Фенил C_6H_5—	Ацетинил $CH{\equiv}C$— и т. д.	

и одновременном замещении Si — Si-связи на двухвалентные радикалы (— R —) или двухвалентную атомную группу (— NH —; — OM'' —, где M — металл) или атом кислорода,— соответственно образуются классы высокомолекулярных кремнийорганических соединений.

Наиболее соответствует современному состоянию и изучению высокомолекулярных кремнийорганических веществ разделение их на следующие классы.

1. **Силаноцепные полимеры или алкил(арил)полисиланы.** Силаноцепные полимеры — вещества, имеющие цепь, состоящую только из атомов кремния. Этот класс веществ образуется при замещении водородов в полимерном кремневодороде $—SiH_3$, — $[H_2Si]_x$ SiH_3 на органические радикалы или атомные органические группы. Названия их складываются из числа и названия конечных групп, названия радикалов или атомных групп (указывается их число в звене цепи молекулы), названия атомов, из которых построена основная цепь молекулы полимера, и приставки «поли», например:

$$(CH_3)_3\,Si — [Si\,(CH_3)_2]_x\,Si\,(CH_3)_3$$

(1 — *n*) Гексаметилполидиметилсилан

$$(CH_3)_3\,Si\,[— C_6H_5\;SiCH_3 —]_x\,Si\,(CH_3)_3$$

(1 — *n*) Гексаметилполифенилметилсилан

$$(SiC_6H_5CH_3)_x$$

Полифенилметилсилан

Этот класс соединений получается при действии на алкил(арил)галоидсиланы щелочными металлами, а также может быть получен и другими методами. Цепь из атомов кремния при гидролизе, особенно в щелочной среде, разрушается. При пиролизе силаноцепные полимеры распадаются с образованием низкомолекулярных продуктов, легко окисляющихся кислородом воздуха.

2. **Карбосиланоцепные полимеры или органополиалкил(арил)силаны.** Карбосиланоцепные полимеры — вещества, имеющие цепь, состоящую из атомов углерода и кремния. Этот класс веществ образуется при замещении водорода в полимерном кремневодороде $H_3Si — [SiH_2 —]_x\,SiH_3$ на радикалы или атомные группы с одновременным замещением Si — Si-связи на двухвалентные алкильные или арильные радикалы. Названия их складываются из числа и названия конечных групп, приставки «поли», названия и числа радикалов или атомных групп звена цепи молекулы и названия радикалов и атомов, из которых построена цепь макромолекулы, например

$$(CH_3)_3\,Si — [CH_2 — Si\,(CH_3)_2 —]_x\,CH_2 — Si\,(CH_3)_3$$

(1 — *n*) Гексаметилполидиметилметиленсилан

$$(CH_3)_3\,Si\,[— CH_2 — CH_2 — Si\,(C_2H_5)_2 —]_x\,C_2H_4 — Si\,(CH_3)_3$$

(1 — *n*) Гексаметилполидиэтилэтиленсилан

$$(CH_3)\,Si — [C_6H_4 — Si\,(CH_3)_2]_x — C_6H_4 — Si\,(CH_3)_3$$

(1 — *n*) Гексаметилполидиметилфениленсилан

Этот класс соединений получается при действии на алкил(арил)галоидосиланы и дигалоидные производные щелочными металлами и т. д. Цепь из атомов углерода и кремния в полимерной молекуле не разрушается водой при гидролизе. При пиролизе карбосиланоцепных полимеров очень часто образуются низкомолекулярные полимерные соединения с аналогичным строением цепи молекулы.

Кислородсиланоцепные полимеры или органополиалкил(арил)силоксаны. Органополиалкил(арил)силоксаны — вещества, имеющие цепь

макромолекулы, состоящую из атомов кислорода и кремния. Этот класс веществ образуется при замещении водородов в полимерном кремневодороде $H_3Si — [SiH_2]_x — SiH_3$ на радикалы или атомные группы с одновременным замещением Si — Si-связи на кислород. Названия их складываются из числа и названия конечных групп, приставки «поли», названия и числа радикалов и атомных групп, связанных с кремнием в звене цепи, и названия радикалов и атомов, из которых построена цепь макромолекулы:

$$(CH_3)_3Si[—OSi(CH_3)_2—]_x—O—Si(CH_3)_3$$

(1 — n) Гексаметилмполидиметилсилоксан

$$(C_6H_5)(CH_3)_2Si\left[O—Si(C_6H_5)(CH_3)\right]_x O—Si(C_6H_5)(CH_3)_2$$

(1 — n) Дифенилтетраметилполифенилметилсилоксан

$$(CH_3SiO_{1,5})_x$$

Полиметилсилоксан

$$[(CH_3)_2SiO]_x$$

Полидиметилсилоксан

$$[C_6H_5Si(—O—)—O—(CH_3)_2SiO]_x$$

Полифенилдиметилдисилоксан

$$(CH_3O)_3Si—[OSi(CH_3)_2]_x OSi(OCH_3)_3$$

(1 — n) Гексаметоксиполидиметилсилоксан

$$(C_2H_5O)_3Si—[OSi(OC_2H_5)_2—]_x OSi(OC_2H_5)_3$$

(1 — n) Гексаэтоксиполидиэтоксисилоксан

$$[Si(OC_2H_5)_2O]_x$$

Полидиэтоксисилоксан

Этот класс соединений получается при гидролизе водой органогалоидосиланов, органозамещенных эфиров ортокремневой кислоты и других соединений, содержащих гидролитически отщепляющиеся группы у атома кремния; может быть получен и другими методами. Кислородсилановая цепь в полимере не разрушается при гидролизе. Органополиалкил-(арил)силоксаны, устойчивые к температуре соединения, однако при очень высоких температурах полимеры с линейной цепью молекул деполимеризуются, очень часто образуются низкомолекулярные соединения такого строения $(R_2SiO)_x$, где $x = 3, 4, 5, 6$ и т. д. При пиролизе в присутствии кислорода воздуха могут переходить в пространственный полимер за счет срыва органических групп и образования связи Si — O.

4. **Углеродсилоксаноцепные полимеры или органополиалкил(арил)-силоксаны.** Углеродсилоксаноцепные полимеры —-вещества, имеющие цепь, состоящую из углерода, кремния и кислорода. Этот класс веществ образуется при замещении водородов в полимерном кремневодороде $H_3Si — [SiH_2]_x — SiH_3$ на органические радикалы или группы, с одновременным замещением Si — Si-связи на органические двухвалентные радикалы и кислород. Названия их складываются из числа и названия конечных групп, приставки «поли», названия и числа радикалов и атомных групп, связанных с кремнием в звене цепи, и названия радикалов и атомов, из которых построена цепь макромолекулы, например:

$$(CH_3)_3Si[—C_6H_4—Si(CH_3)_2OSi(CH_3)_2]_x—C_6H_4—Si(CH_3)_3$$

(1 — n) Гексаметилполитетрадиметилфенилендисилоксан

$$(CH_3O)_3Si[CH_2—Si(CH_3)_2OSi(CH_3)_2]_x—CH_2—Si(OCH_3)_3$$

(1 — n) Гексаметоксиполитетраметилметилендисилоксан

Этот класс соединений получается при действии на органогалоидсиланы и органогалоиддисилоксаны щелочными металлами. Они могут быть получены и другими способами. Цепь этих молекул не разрушается при гидролизе водой; они устойчивы к действию температуры, но при высоких температурах подвергаются пиролизу с распадом основной цепи молекулы.

5. **Металлокислородсиланоцепные полимеры или органополиалкил(арил)-металлосилоксаны.** Металлокислородсиланоцепные полимеры — вещества, имеющие цепь, состоящую из атомов металла, кислорода и кремния. В качестве металла может быть двухвалентный или любой поливалентный металл (магний, алюминий, хром, свинец, олово и т. д.).

Цепь строения молекулы может быть выражена так:

$$-\underset{\substack{|\\R}}{\overset{\substack{R\\|}}{Si}}-O-\underset{\substack{|\\R}}{\overset{\substack{R\\|}}{Si}}-O-\underset{|}{M}-O-\underset{\substack{|\\R}}{\overset{\substack{R\\|}}{Si}}-.$$

Этот класс соединений образуется при замещении водородов в полимерном кремневодороде $H_3Si - [SiH_2]_x - SiH_3$ на радикалы или атомные группы, с одновременным замещением Si — Si-связи на кислород O или — OM-группы, где M — двухвалентный, поливалентный металл. Названия этого класса соединений складываются из названия и числа конечных групп, приставки «поли», числа и названия радикалов или атомных групп, связанных с кремнием или металлами в звене цепи полимера, и названия атомов, из которых построена цепь макромолекулы, например:

$$(CH_3)_3\,Si\,[\underset{\substack{|\\O}}{OAl}-OSi\,(CH_3)_2-]_x\,OAl-O-Si\,(CH_3)_3$$

(1 — *n*) Гексаметилполидиметилалюмосилоксан

$$(C_2H_5O)_3\,Si\,[OMgOSi\,(OC_2H_5)_2]_x-OMgOSi\,(OC_2H_5)_3$$

(1 — *n*) Гексаэтоксиполидиэтоксимагнийсилоксан

6. **Металлоидкислородсиланоцепные полимеры или органополиалкил-(арил) металлоидсилоксаны.** Металлоидкислородсиланоцепные полимеры — вещества, имеющие цепь, состоящую из атомов азота, кислорода и кремния или другого металлоида: фосфора, серы и т. д. Этот класс полимерных соединений образуется при замещении водородов в полимерном кремневодороде $H_3Si - [SiH_2]_x - SiH_3$ на радикалы или атомные группы, с одновременным замещением Si—Si-связи на металлоид S и т. д. или металлоидную группу, например — NH — ; —OPO — и т. д.

Названия высокополимерных кремнийорганических соединений этого класса складываются из названия и числа конечных групп, приставки «поли», числа и названия радикалов и атомных групп, связанных с кремнием и металлоидами в звене цепи полимера, и названия атомов и металлоидных групп, из которых построена цепь макромолекулы, например:

$$(CH_3)_3\,Si\,[NH-Si\,(CH_3)_2]_x\,NH-Si\,(CH_3)_3$$

(1 — *n*) Гексаметилполидиметиламиносилан

$$(CH_3)_3\,Si-\left[O-\underset{|}{\overset{|}{P}}-OSi\,(CH_3)_2-\right]_x OSi\,(CH_3)_3$$

(1 — *n*) Гексаметилполидиметилфосфорсилоксан

$$(CH_3)_3\,Si-\left[\underset{\substack{|\\C_6H_5}}{N}-Si\,(CH_3)_2\right]_x-\underset{\substack{|\\C_6H_5}}{N}-Si\,(CH_3)_3$$

(1 — *n*) Гексаметилполидиметилфениламиносилан

Этот класс соединений мало изучен, известно только очень небольшое число полимеров. Высокополимерные вещества, содержащие азот, получаются при действии на алкиларилгалоидсиланы действием аммиака или аминов. Соединения, содержащие в составе цепи молекулы фосфора, получаются при действии фосфорного ангидрида или эфиров фосфорной кислоты на кремнийорганические соединения, содержащие гидроксильные группы у атома кремния, и т. д. Цепь этих молекул разрушается при гидролизе водой. При пиролизе цепь молекулы распадается.

Предлагаемая схема классификации высокомолекулярных кремнийорганических соединений является только принципиальной; в ней рассмотрены линейные и циклические полимеры, но не нашли отражения разветвленные цепи; возможность их включения в рассмотренную классификацию не вызывает сомнений.

Так же легко укладываются в рассматриваемую схему классификации и такие высокополимерные кремнийорганические соединения, которые содержат в своем составе не только атомные группы или органические радикалы, но одновременно и те и другие. Введение в органический радикал, связанный с атомом кремния в звене цепи молекулы любой органической группы не изменяет класса данного вещества, так как классификация основана на строении цепи молекулы.

Все свойства высокомолекулярных кремнийорганических соединений в большей степени, чем у органических высокополимеров, определяются строением основной цепи макромолекулы, поэтому классификация полимеров по строению цепи молекулы позволяет предсказывать свойства полимеров.

ВЫВОДЫ

1. Предложена номенклатура и классификация высокомолекулярных кремнийорганических соединений.

2. В основу классификации высокомолекулярных кремнийорганических соединений положена структура основной цепи молекулы.

3. Исходным веществом для классификации принят полимерный кремневодород $H_3Si[SiH_2]_xSiH_3$, а все другие высокомолекулярные кремнийорганические соединения рассматриваются как производные последнего.

Поступило
11.IX.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Топчиев и К. А. Андрианов, Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 490 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 4

Б. А. КАЗАНСКИЙ, И. В. ГОСТУНСКАЯ и А. М. ГРАНАТ

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ДВУНЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С СОПРЯЖЕННОЙ СИСТЕМОЙ ДВОЙНЫХ СВЯЗЕЙ

СООБЩЕНИЕ 2. ГИДРИРОВАНИЕ ИЗОПРЕНА В ПРИСУТСТВИИ ПЛАТИНЫ, ПАЛЛАДИЯ И НИКЕЛЯ

В работе Казанского и Поповой [1] показано, что в присутствии платины, палладия и скелетного никеля диизокротил (2,5-диметилгексадиен-2,4) гидрируется, присоединяя водород одновременно по всем возможным направлениям, и поэтому, согласно классификации Лебедева, гидрирование диизокротила должно быть отнесено ко второму типу гидрирования 1,3-диенов. Преимущественно, хотя и в разной степени, в зависимости от природы катализатора водород присоединяется к диизокротилу в положение 1,2. Одновременно с моноолефинами всегда в той или иной степени образуется и продукт полного гидрирования — диизобутил; больше всего его образуется в присутствии платины, с которой гидрирование идет наименее избирательно, и меньше всего — в присутствии скелетного никеля; в последнем случае гидрирование протекает наиболее избирательно и основным продуктом реакции (~90%) оказывается 2,5-диметилгексен-2. Кривые скорости гидрирования диизокротила не характеризуют действительного течения реакции.

Влияние природы катализатора на характер присоединения водорода к диизокротилу, наблюдавшееся в упомянутой работе, побудило нас провести сравнительное исследование гидрирования изопрена в присутствии тех же катализаторов, несмотря на то что эта реакция в присутствии платиновой черни уже была описана в 1928 г. Лебедевым и Якубчик [2]. Последние нашли, что изопрен принадлежит ко второму типу диенов по классификации Лебедева.

Авторы не выделяли индивидуальных углеводородов из продуктов гидрирования изопрена на 50%, а, удалив предварительно непрореагировавший изопрен при помощи SO_2, судили об их природе, анализируя кинетические кривые реакций присоединения к этим продуктам водорода до полного насыщения и учитывая его количество (разница вычисленного объема водорода с фактически наблюдаемым давала возможность судить о содержании изопентана в продуктах первой стадии гидрирования). При присоединении 50% водорода (одной молекулы) из изопрена может образоваться смесь изопропилэтилена (3-метилбутена-1), несимметричного метилэтилэтилена (2-метилбутена-1) и триметилэтилена (2-метилбутена-2), которые далее будут гидрироваться с различными скоростями [3], давая на кинетических кривых гидрирования отдельные участки. Поэтому, прибавляя к лишенному изопрена продукту гидрирования определенные навески изопропилэтилена или триметилэтилена и гидрируя эти смеси, можно было по кривым контролировать содержание перечисленных углеводородов в исследуемых продуктах путем сравнения найденных таким путем данных с данными анализа кинетических кривых, полученных без таких добавок.

На основании всех достигнутых таким образом результатов Лебедев и Якубчик пришли к выводу, что состав продукта присоединения одной

молекулы водорода к изопрену в присутствии платиновой черни таков:

Изопрен	30 мол. %
Изопентан	30 »
Изопропилэтилен	12 »
Несимметричный метилэтилэтилен	13 »
Триметилэтилен	15 »
	100%

Кроме Лебедева, каталитическое гидрирование изопрена изучалось Дюпоном [4] в присутствии скелетного никеля. Полученная им смесь продуктов гидрирования исследовалась методом спектров комбинационного рассеяния света и в ней были обнаружены эквимолекулярные количества изопропилэтилена и триметилэтилена. Отсутствие несимметричного метилэтилэтилена в продуктах гидрирования изопрена у Дюпона вызывает некоторое недоумение и сомнения в достаточной точности анализа смеси.

В настоящей работе мы поставили себе целью разобраться в составе продуктов присоединения одной молекулы водорода к изопрену в присутствии платины, палладия и скелетного никеля путем выделения компонентов смеси перегонкой на колонке эффективностью ~70 теоретических тарелок. Основная трудность, с которой нам пришлось столкнуться, заключалась в летучести углеводородов (т. кип. от 20 до 39°), вызывавшей потери при обработке их смесей (главным образом промывании, разделении, переливании и т. д.), несмотря на применявшееся охлаждение. Ввиду того что потери при перегонках на колонках были сравнительно невелики, мы полагаем, что их можно отнести в более или менее равной степени на счет всех компонентов смесей.

В результате измерения скорости гидрирования изопрена в присутствии трех катализаторов были получены кривые гидрирования, которые по своему характеру отличались друг от друга. Кривые гидрирования в присутствии платиновой черни имеют перелом в момент присоединения 70% водорода, что соответствует израсходованию всего изопрена; Лебедев назвал эту точку «критической точкой гидрирования сопряженной системы». На кривых гидрирования изопрена в присутствии палладиевой черни и скелетного никеля виден один перелом, наступающий в случае палладия, несколько позже присоединения одной молекулы водорода (50%), а в случае скелетного никеля — в момент присоединения одной молекулы водорода. Судя по кривым, можно предположить, согласно классификации Лебедева, что процесс гидрирования с двумя последними катализаторами идет довольно избирательно, но детальное исследование продуктов реакции показало, что здесь, как и с платиной, присоединение водорода идет по всем возможным направлениям. Роль природы катализатора сказывается в том, что при присоединении первой молекулы водорода в присутствии палладиевой черни и скелетного никеля сполна насыщенный углеводород образуется в меньшем количестве, чем в случае платиновой черни (2—3% вместо 25—30%), а также в том, что с разными катализаторами получаются разные соотношения между тремя амиленами. Так, в случае платиновой черни основными направлениями реакции были присоединение водорода в положение 3,4 сопряженной системы с образованием несимметричного метилэтилэтилена и присоединение двух молекул водорода до изопентана; в случае палладиевой черни — присоединение водорода в положение 1,4 с образованием триметилэтилена, а в случае скелетного никеля — также присоединение водорода в положение 1,4, но наряду с этим и в положение 3,4 с образованием несимметричного метилэтилэтилена.

По сравнению с диизокротилом изопрен, представляющий собою дивинил с одним заместителем у второго углеродного атома, при гидрировании присоединяет больше водорода к первому и четвертому атомам углерода; особенно сильно это выражено в случаях палладия и никеля. Такие же

особенности в направлении реакции, но в более ярко выраженной форме, наблюдаются и при присоединении водорода в момент выделения к этим двум углеводородам: при действии кальцийаммония диизокротил также присоединяет водород главным образом в положение 1,2 [5] (то же наблюдается под влиянием системы натрий — жидкий аммиак [6]); изопрен в этих условиях присоединяет водород преимущественно в положение 1,4 [5].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Характеристика исходного изопрена. Исходный изопрен перегонялся на колонке для точной ректификации в 70 теоретических тарелок и имел следующие свойства: т. кип. 33,5° при 750 мм; n_D^{20} 1,4224; d_4^{20} 0,6798; найдено *MR* 24,45: вычислено для $C_5H_8$2F 24,33; инкремент молекулярной рефракции 1,12. Литературные данные [2]: т. кип. 34,5° при 765 мм; n_D^{20} 1,42207; d_4^{20} 0,6803; найдено *MR* 24,40; вычислено для C_5H_8 2F 24,33.

2. Методика гидрирования и исследования продуктов реакции. Гидрирование изопрена проводилось при комнатной температуре и атмосферном давлении в качающейся стеклянной утке со скоростью перемешивания ~300 двойных качаний в минуту. Количество поглощенного водорода измерялось в газовой бюретке на 100 мл с делениями на 0,2 мл. Отсчеты при построении кривой гидрирования производились через каждые 0,5 мин. Знаком (×) на кривых гидрирования обозначен конец присоединения первой молекулы водорода.

Платиновая и палладиевая черни готовились по Вильштеттеру [7]; скелетный никель — по Адкинсу [8]. Растворителем служил 96%-ный спирт. В опытах, поставленных с целью изучения состава продуктов присоединения одной молекулы водорода к изопрену, реакция велась до поглощения заранее вычисленного для данной навески изопрена объема водорода, затем катализатор отфильтровывался и спиртовой раствор продуктов гидрирования перегонялся на колонке для выделения азеотропных смесей углеводородов, образующихся при гидрировании, со спиртом. Спирт отмывался охлажденным раствором хлористого кальция; из полученной смеси углеводородов в опытах с платиной и палладием изопрен удалялся по способу Дильса и Альдера [9] реакцией с малеиновым ангидридом в бензольной среде, так как присутствие изопрена затрудняет дальнейшее разделение смеси; после этого углеводороды разгонялись на колонке в 70 теоретических тарелок. Идентификация полученных углеводородов проводилась на основании определения температур кипения, показателя преломления, удельного веса и бромного числа фракций. Бромные числа определялись по способу Кауфмана, видоизмененному Гальперном и Виноградовой [10]. На основании данных кривой разгонки и свойств функций производился расчет количеств различных углеводородов, получившихся в процессе гидрирования.

3. **Гидрирование изопрена в присутствии платиновой черни.** В табл. 1 даны условия проведения двух опытов гидрирования изопрена.

Таблица 1

№ опыта	Количество изопрена в мол.	Количество Pt в мол.	Количество спирта в мл	Температура опыта в °C	Давление в мм рт. ст.	Количество водорода в мл	
						поглощено	вычислено
1	0,0127	0,0011	25	19	748	670	618
2	0,0105	0,0012	25	22	754	536	512

Таблица 2

№ фракции	Т. кип. в °С при 760 мм рт. ст.	Количество в г	n_D^{20}	d_4^{20}	MR найдено	MR вычислено	Бромное число *	Количество олефинов в %	Количество изопентана в г
I	19,9—27,7	3,2	1,3635**	0,6301**	—	—	99,0	43,2	1,8
II	27,8	2,5	1,3553**	0,6176**	25,44	25,29	18,5	8,1	2,3
III	27,9—31,1	3,6	1,3618	0,6284	—	(C_5H_{12})	67,1	29,4	2,5
IV	31,2	4,3	1,3780	0,6500	24,65	24,82 (C_5H_{10})	—	—	—
V	31,3—38,4	2,1	1,3844	0,6583	—	—	—	—	—
VI	38,4—39,9	2,4	1,3887	0,6606	—	—	—	—	—
Остаток	—	5,0	1,5000	—	—	—	—	—	—

* В графе «бромное число» приводятся данные только для тех фракций, которые содержат предельный углеводород; бромные числа остальных фракций близки к теоретическим.
** При 15°.

Кривая гидрирования (фиг. 1) показывает, что процесс протекает сложно. Присоединение одного моля водорода никак не сказывается на кривой; изменение скорости гидрирования начинается после присоединения приблизительно 70% водорода. Аналогично кривой гидрирования, полученной Лебедевым, на кривых, полученных в данной работе, можно различить четыре участка.



Фиг. 1. Кривые гидрирования изопрена в присутствии платиновой черни: *1* — опыт 1; *2* — опыт 2

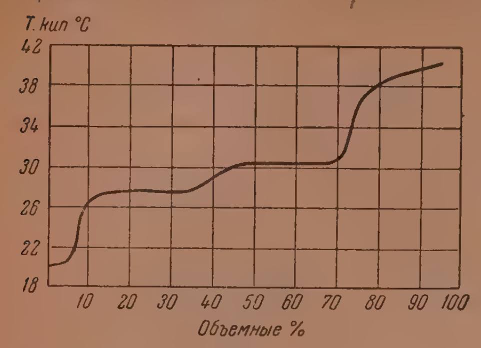
С целью более подробного изучения процесса гидрирования изопрена в присутствии платиновой черни было прогидрировано на 50% 44,8 г изопрена. После отгонки и отмывки спирта и удаления изопрена малеиновым ангидридом смесь продуктов гидрирования с примесью бензола, оставшегося от предыдущей обработки, перегонялась на колонке в 70 теоретических тарелок. Получено шесть фракций, характеристика которых приведена в табл. 2; кривая разгонки дана на фиг. 2.

Физические свойства углеводородов, которые могут образоваться при присоединении водорода к изопрену, приведены в табл. 3 [11].

Принимая во внимание свойства полученных фракций, их бромные числа и свойства углеводородов, приведенных в табл. 3, можно подсчитать состав смеси продуктов гидрирования.

Фр. I содержит 1,4 г изопропилэтилена и 1,8 г изопентана
Фр. II содержит 0,2 г изопропилэтилена и 2,3 г изопентана
Фр. III содержит 1,1 г несимм. метилэтилэтилена и 2,5 г изопентана
Фр. IV содержит 4,3 г несимм. метилэтилэтилена
Фр. V содержит 0,8 г несимм. метилэтилэтилена и 1,3 г триметилэтилена
Фр. VI содержит 2,4 г триметилэтилена
Остаток в колбе — бензол

Просуммировав содержание отдельных углеводородов в различных фракциях и приняв во внимание правило Лебедева о том, что молярные количества диенового и насыщенного углеводородов в момент присоеди-



Фиг. 2. Кривая разгонки продукта присоединения одной молекулы водорода к изопрену в присутствии платины

Фиг. 3. Кривые гидрирования изопрена в присутствии палладиевой черни: *1* — опыт 1; *2* — опыт 2

нения одной молекулы водорода к диену равны, получим следующий состав смеси продуктов гидрирования:

Изопропилэтилен	1,6 г	7,0 мол. %
Несимметричный метилэтилэтилен	6,2 »	26,0 »
Триметилэтилен	3,7 »	15,0 »
Изопрен	6,2 »	26,0 »
Изопентан	6,6 »	26,0 »

Отсюда видно, что гидрирование изопрена на 50% в присутствии платиновой черни идет по всем теоретически возможным направлениям, но больше всего образуется изопентана и несимметричного метилэтилэтилена — продукта присоединения одной молекулы водорода в положение 3,4 сопряженной системы.

Таблица 3

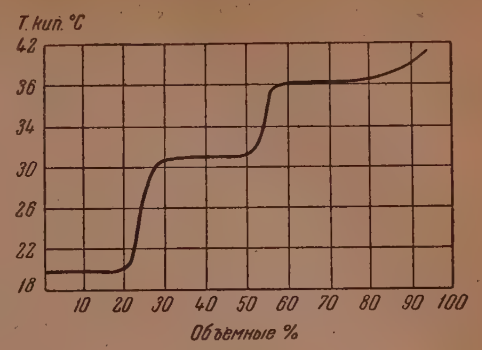
Углеводород	Т. кип. в °С при 760 мм рт. ст.	d_4^{20}	n_D^{20}
Изопропилэтилен	20,1	0,6340 (15°)	1,3677 (15°)
Несимметричный метилэтилэтилен	31,0	0,6504	1,3785
Триметилэтилен	38,6	0,6596	1,3876
Изопентан	27,9	0,6196	1,3579 (15°)

4. **Гидрирование изопрена в присутствии палладиевой черни.** Условия проведения двух опытов гидрирования приведены в табл. 4.

Таблица 4

№ опыта	Количество изопрена в мол.	Количество Pd в мол.	Количество спирта в мл	Температура в °С	Давление в мм рт. ст.	Количество водорода в мл	
						поглощено	вычислено
1	0,0060	0,0008	25	21,0	754	272	292
2	0,0103	0,0020	25	23,5	752	512	506

Кривые гидрирования изопрена в присутствии палладиевой черни (фиг. 3) имеют перелом немного спустя после присоединения одной молекулы водорода. Скорость гидрирования резко падает после перелома и затем медленно убывает. Для подробного изучения продуктов присоединения одной молекулы водорода к изопрену в присутствии палладия было прогидрировано 44,3 г изопрена. Продукт гидрирования выделен из спиртового раствора и освобожден от изопрена, как было указано выше. При разгонке на колонке в 70 теоретических тарелок получена кривая, приведенная на фиг. 4. Результаты разгонки и свойства полученных фракций приведены в табл. 5.



Фиг. 4. Кривая разгонки продукта присоединения одной молекулы водорода в присутствии палладия

Принимая во внимание свойства полученных фракций, их бромные числа и свойства индивидуальных углеводородов, которые могут получиться при гидрировании изопрена, был произведен расчет состава смеси продуктов гидрирования, аналогично тому, как это было сделано в опыте с платиной. Получены такие результаты:

Изопропилэтилен	25 мол. %
Несимметричный метилэтилэтилен	30 »
Триметилэтилен	41 »
Изопентан	2 »
Изопрен	2 »

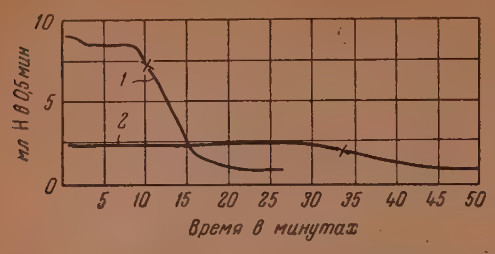
Таким образом, процесс гидрирования изопрена в присутствии палладиевой черни протекает во всех возможных направлениях, но преобладающим направлением реакции является присоединение одной молекулы водорода в положение 1,4 сопряженной системы с образованием триметилэтилена.

Таблица 5

№ фракций	Т. кип. в °C при 760 мм рт. ст.	Количество в г	n_D^{20}	d_4^{20}	MR найдено	MR вычислено для C_5H_{10}	Бромное число	Количество олефинов в %	Количество изопентана в г
I	20,1—20,2	2,9	1,3685 (15°)	0,6320 (15°)	24,92	24,82	—	—	—
II	20,3—28,6	1,3	1,3675 (15°)	0,6379 (15°)	—	—	198,3	84,1	0,2
III	28,7—30,9	1,0	1,3739	0,6489	—	—	—	—	0,2*
IV	31,0—31,1	2,9	1,3785	0,6506	24,82	—	—	—	—
V	31,2—38,3	2,3	1,3834	0,6566	—	—	—	—	—
VI	38,4—38,5	3,5	1,3879	0,6615	24,92	—	—	—	—
VII	38,6—40,0	1,8	1,3887	0,6618	—	—	—	—	—
	Остаток	3,4	1,5022		—	—	—	—	—

* Содержание предельного углеводорода в фр. III было вычислено на основании удельного веса и показателя преломления, так как бромное число фракции определить не удалось.

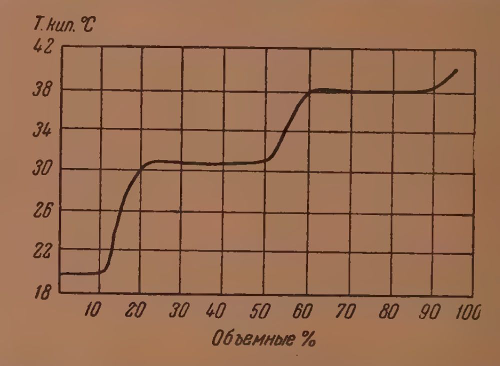
5. **Гидрирование изопрена в присутствии скелетного никеля.** Условия проведения двух опытов приводятся в табл. 6.



Фиг. 5. Кривые гидрирования изопрена в присутствии скелетного никеля: *1* — опыт 1; *2* — опыт 2

Кривые гидрирования изопрена в присутствии никелевого катализатора по своему характеру напоминают кривые гидрирования изопрена в присутствии палладиевой черни, но перелом наступает непосредственно в момент присоединения одной молекулы водорода к изопрену (фиг. 5).

Для детального изучения процесса гидрирования изопрена в присутствии скелетного никеля было прогидрировано 45,1 г изопрена. Продукты присоединения одной молекулы водорода к изопрену были обработаны по-предыдущему, исключая операцию удаления изопрена при помощи малеинового ангидрида, так как предполагалось, что в смеси он отсутствует. В действительности оказалось, что изопрен в небольшом количестве в продуктах реакции имелся.



Фиг. 6. Кривая разгонки продукта присоединения одной молекулы водорода к изопрену в присутствии никеля

При разгонке выделенного из спиртового раствора продукта реакции гидрирования изопрена в присутствии никеля были получены результаты, приведенные в табл. 7 (кривая фиг. 6). С целью более полной отгонки полученных углеводородов к разгоняемой смеси было добавлено 6 мл циклогексана.

Расчет содержания отдельных углеводородов, образовавшихся при присоединении одной молекулы водорода к изопрену в присутствии никеля, привел к следующим результатам:

Изопропилэтилен	16 мол. %
Несимметричный метилэтилэтилен	40 »
Триметилэтилен	40 »
Изопентан	2 »
Изопрен	2 »

Таблица 6

№ опыта	Количество изопрена в мол.	Количество Ni в мол.	Количество спирта в мл	Температура опыта в °С	Давление в мм рт. ст.	Количество водорода в мл: поглощено	Количество водорода в мл: вычислено
1	0,0066	0,0028	30	20,5	759	218*	318
2	0,0067	0,0015	30	20,8	748	190*	328

* Ввиду того что гидрирование на последней стадии шло с очень малой, но постоянной скоростью, реакция не была доведена до конца.

Таблица 7

№ фракции	Т. кип. в °C при 760 мм	Количество в г	n_D^{20}	d_4^{20}	MR найдено	MR вычислено (C_5H_{10})	Бромное число	Количество олефинов в %	Количество изопентана в г
I	20,0—20,1	4,4	1,3672 (15°)	0,6316 (15°)	25,05	24,82	—	—	—
II	20,2—27,3	0,9	1,3636 (15°)	0,6305 (15°)	—	—	218,5	95,5	0,04
III	27,4—31,0	3,4	1,3712	0,6397	—	—	183,5	80,2	0,68
IV	31,1	9,1	1,3783	0,6502	24,84	—	—	—	—
V	31,2—38,3	4,0	1,3936 *	0,6595	—	—	—	—	—
VI	38,4	10,8	1,3882	0,6606	25,00				
VII	38,4—46,2	1,3	1,3883	0,6605	—	—	—	—	—

* Высокий показатель преломления фр. V объясняется присутствием некоторого количества изопрена.

Таким образом, в присутствии скелетного никеля присоединение водорода к изопрену идет по всем возможным направлениям. Преобладает присоединение в положение 1,4 сопряженной системы (образуется триметилэтилен) и в положение 3,4 (образуется несимметричный метилэтилэтилен).

ВЫВОДЫ

1. Гидрирование изопрена в присутствии палладия и никеля, так же как и гидрирование изопрена в присутствии платины, изученное ранее Лебедевым, идет по второму типу гидрирования диенов.

2. В присутствии платины наблюдается меньшая избирательность при присоединении водорода, чем в присутствии палладия и никеля, которые в этом отношении близки друг к другу.

3. Формы кривых скоростей гидрирования ни в одном случае не характеризуют действительного течения реакции.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступило 11.X.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Казанский и Н. И. Попова, Изв. АН СССР, ОХН № 3, 422 (1952).
2. С. В. Лебедев и А. И. Якубчик, ЖРХО 59, 981 (1927).
3. С. В. Лебедев, Г. Г. Коблянский и А. И. Якубчик, ЖРХО 56, 265 (1924).
4. G. Dupont, C. Paquot, C. r. 205, 805. (1937).
5. Б. А. Казанский и И. В. Гостунская, ДАН 71, 295 (1950).
6. Р. Я. Левина и В. Р. Скварченко, Вестник МГУ, 10, 123 (1948).
7. R. Wilstätter, Ber. 41, 2198 (1908).
8. H. Adkins, V. Covert, J. Am. Chem. Soc. 51, 4116 (1929).
9. O. Diels, K. Alder, Ann. 740, 101 (1929).
10. Г. Д. Гальперн, Е. В. Виноградова, Химия твердого топлива 8, 384 (1937).
11. G. Egloff, Physical Constants of Hydrocarbons, V. I. N.-Y., 1939.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 4

Н. И. ШУЙКИН и Е. А. ТИМОФЕЕВА

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЕВРАЩЕНИЙ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В КОНТАКТЕ С АКТИВИРОВАННОЙ ТРОШКОВСКОЙ ГЛИНОЙ

СООБЩЕНИЕ 1. ПРЕВРАЩЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСЕНА, 4-МЕТИЛЦИКЛОГЕКСЕНА-1 И ОКТЕНА-1

Превращения непредельных углеводородов в контакте с синтетическими алюмосиликатами изучены довольно подробно [1—7]. Эти превращения состоят в перераспределении водорода, приводящего к образованию ароматических и предельных углеводородов. Наряду с перераспределением водорода идут реакции дегидроциклизации, изомеризации, уплотнения исходных углеводородов и расщепления углерод-углеродных связей, сопровождающиеся образованием углистых отложений на катализаторе. Так, в катализатах циклогексена, полученных в присутствии алюмосиликатных катализаторов, были обнаружены метилциклопентены, метилциклопентан и смесь ароматических углеводородов, содержание которых в катализатах возрастало с повышением температуры катализа; при этом значительная часть циклогексена подвергалась уплотнению.

Блох и Томас [2] из циклогексена в присутствии катализатора SiO_2—Al_2O_3—ThO_2 при 400° получили 97,1% жидкого катализата, в котором содержалось:

Алканов состава C_5 и C_6	3,5%
Метилциклопентана	26,3%
Метилциклопентенов	23,5%
Циклогексена	1,5%
Высококипящих углеводородов	42,2%
(в том числе диметилнафталина)	7,0%

Гринсфельдер и Воге [3] изучали превращения циклогексена в контакте с алюмосиликатно-циркониевым катализатором при 500°. Авторы пришли к выводу, что основными реакциями в этом процессе являются изомеризация, насыщение водородом, уплотнение и крекинг.

При изучении поведения бутенов, пентенов, гексенов и октенов в присутствии различных образцов алюмосиликатного катализатора найдено, что они претерпевают глубокие изменения: изомеризацию с последующим гидрированием образующихся продуктов, частичное уплотнение, расщепление по углерод-углеродным связям и, в некоторых случаях, превращения с образованием ароматических углеводородов.

Маслянский и Велтистова [4] при контактировании смеси н.бутенов с синтетическим алюмосиликатом при 370° получили в качестве главного продукта реакции октены и, кроме того, 19% ароматических углеводородов, содержание которых в катализате возрастало при повышении температуры до 450° почти вдвое (до 37,2%). В газообразных продуктах найдено значительное количество изобутана.

Томас [1] изучал превращения октенов на алюмосиликатно-циркониевом катализаторе при 375°. В катализатах, кроме алкенов, было найдено

7—13% ароматических углеводородов, 55—63% алканов и 4—13% цикланов. Автор отмечает, что в результате крекинга замечается тенденция предпочтительного образования углеводородов состава C_3 и C_4 по сравнению с C_1 и C_2.

Петров и Фрост [7] нашли, что в присутствии алюмосиликатного катализатора при 250° октен-1 почти полностью превращается в смесь октенов и октанов разветвленного строения, среди которых главное место занимают 2-метил- и 3-метилгептаны.

Поведение индивидуальных углеводородов в контакте с природными алюмосиликатами почти не изучено, несмотря на то, что они, так же как и синтетические алюмосиликаты, имеют большое значение в переработке нефтепродуктов и их очистке. В предыдущей нашей работе [8] было показано, что природный алюмосиликат — трошковская активированная глина — является хорошим катализатором облагораживания средней фракции (170—300°) первичного дегтя будаговских сапропелитов. При 450° и объемной скорости пропускания 0,3 значительная часть непредельных углеводородов этой фракции превращается в ароматические. Трошковская глина обладает также высокой обессеривающей способностью [9].

В настоящей работе мы решили изучить поведение индивидуальных углеводородов в контакте с трошковской активированной глиной. В результате исследования был выяснен характер превращений циклогексена, 4-метилциклогексена-1 и октена-1. В присутствии трошковской активированной глины эти углеводороды претерпевают реакции изомеризации, гидрирования, дегидроциклизации, алкилирования, уплотнения и частичный распад по углерод-углеродным связям.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные углеводороды. Циклогексен и 4-метилциклогексен-1 получались дегидратацией циклогексанола и 1-метилциклогексанола-4 в присутствии концентрированной серной кислоты. Октен-1 приготовлялся дегидратацией октанола-1 в контакте с окисью алюминия при 350°. Тщательно обезвоженные и перегнанные над натрием на колонке эффективностью в 70 теоретических тарелок углеводороды обладали свойствами, приведенными в табл. 1.

Таблица 1

Свойства углеводородов

Углеводород	Т. кип. в °С (испр.)	n_D^{20}	d_4^{20}	Иодное число
Циклогексен	82,5— 83,5	1,4470	0,8111	311
Метилциклогексен	102,0—104,0	1,4435	0,8040	264
Октен	122,5—124,0	1,4120	0,7170	220

Судя по константам, второй углеводород представлял собой в основном 4-метилциклогексен-1, а третий углеводород — октен-1.

Условия проведения опытов и методика анализа. Контактирование проводилось в обычной аппаратуре проточного типа при атмосферном давлении с объемной скоростью 0,3 при 450°. Катализатор готовился из активированной трошковской глины; активация проводилась серной кислотой (состав глины указан в нашей предыдущей работе [8]). Все опыты проведены с одной и той же порцией катализатора. После каждого опыта катализатор регенерировался путем пропускания через него воздуха при 500° в течение 5—6 час. Приемник катализата охлаждался смесью льда с солью; поставленная после приемника ловушка охлаждалась твердой углекислотой в ацетоне. Образующийся газ анализировался.

В жидких катализатах определялись коэффициент рефракции, удельный вес, сульфирующиеся углеводороды и иодное число по Маргошесу. Для отделения нафтено-парафиновой части катализата от ароматических и непредельных углеводоро-

дов использовался адсорбционный метод. Нами было замечено, что в случае наличия в исследуемой смеси небольшого количества непредельных углеводородов последние при адсорбции силикагелем почти целиком попадают в ароматическую часть этой смеси. Таким образом удавалось разделить катализаты на нафтеново-парафиновую часть и смесь ароматических и непредельных углеводородов.

Кривые разгонок катализатов и их нафтеново-парафиновых частей сняты на колонке эффективностью в 70 теоретических тарелок, а смесей ароматических и непредельных углеводородов этих катализатов — на колонке эффективностью в 20 теоретических тарелок. Пунктирные линии на кривых разгонок указывают на то, что в этом температурном интервале жидкость перегонялась не на колонке, а из небольшой колбочки с елочным дефлегматором.

Контактно-каталические превращения циклогексена. Циклогексен пропускался порциями по 50 мл (40,6 г). Было проведено два опыта; катализаты соединены. Свойства их представлены в табл. 2.

Таблица 2

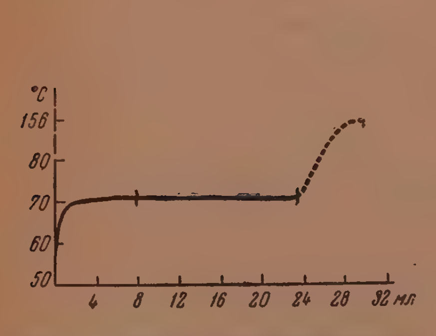
Свойства катализатов циклогексена

№ опыта	Количество катализата в г	Выход катализата в весов. %	Выход газа в л (НТД)	n_D^{20}	d_4^{20}	Сульфирующиеся в объемн. %	Иодное число
1	34,7	85,6	2,53	1,4700	0,8460	45,0	1,1
2	35,4	87,1	2,00	1,4690		45,0	1,2

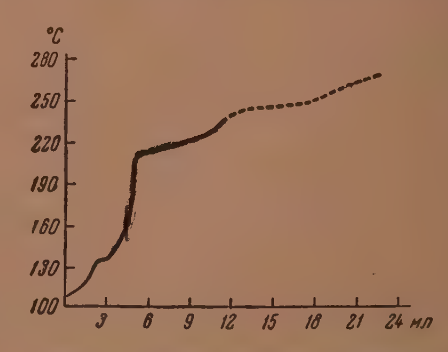
Анализ газа

Непредельные углеводороды	15,9%
Водород	29,9%
Парафиновые углеводороды	54,2%

Катализат в количестве 55 мл (45,5 г). при помощи адсорбционного метода (на силикагеле) был разделен на ароматическую и нафтеново-парафиновую части. Иодное число ароматической части 2,5; она нацело сульфировалась. Формолитовая проба нафтеново-парафиновой части отрицательна. Кривые разгонок обеих частей катализата даны на фиг. 1 и 2.



Фиг. 1. Кривая разгонки нафтеново-парафиновой части катализата циклогексена



Фиг. 2. Кривая разгонки ароматической части катализата циклогексена

Нафтеново-парафиновая часть катализата была разогнана на фракции. Результаты разгонки и свойства выделенных фракций представлены в табл. 3.

Анализ методом комбинационного рассеяния света, произведенный М. И. Батуевым, показал, что первые две фракции в основном состоят из метилциклопентана, что хорошо подтверждается и свойствами этих фракций. На основании сравнительно низкой анилиновой точки фракции III можно предполагать, что она состоит также из цикланов. Ароматическая часть катализата была разделена на две фракции, свойства которых приведены в табл. 4.

Таблица 3

Свойства фракций нафтеново-парафиновой части катализата циклогексена

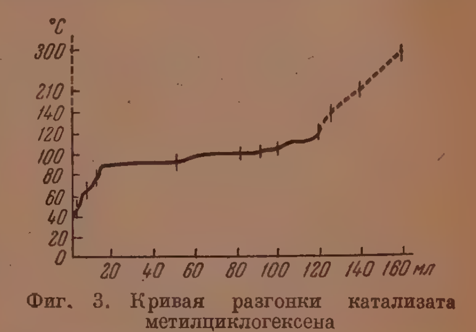
№ фракции	Пределы выкипания в °С	Количество		Свойства		
		в г	в вес. %	n_D^{20}	d_4^{20}	анилиновая точка
I	58,8— 71,2	5,9	26,0	1,4095	0,7431	35,6
II	71,2— 71,5	11,6	51,2	1,4088	0,7495	35,2
III	71,5—156,0	5,0	22,2	1,4312	0,7813	58,0
Остаток	—	0,2	0,6	—	—	—

Таким образом, в результате контактирования циклогексена с трошковской активированной глиной при 450° получается катализат с содержанием 47% ароматических углеводородов, основная масса которых кипит выше 160°. Бензол не образуется

Таблица 4

Свойства фракций ароматической части катализата циклогексена

№ фракции	Пределы выкипания в °С	Количество		n_D^{20}
		в г	в вес. %	
I	110—160	3,9	19,2	1,4990
II	160—276	16,2	79,5	1,5570
Остаток	—	0,3	1,3	—



Фиг. 3. Кривая разгонки катализата метилциклогексена

совсем, толуол, возможно, содержится в виде следов, очень немного получается ксилолов или этилбензола (см. фиг. 2). Кроме того, в катализате обнаружен метилциклопентан в количестве 41%. Остальные 12% катализата не расшифрованы, но, повидимому, эта часть также состоит в основном из цикланов. В процессе катализа ~14% исходного циклогексена распадается с образованием газообразных углеводородов и «кокса». Собранный для анализа газ состоял из 29,9% водорода, 15,9% непредельных и 54,2% парафиновых углеводородов.

Схематически контактно-каталитические превращения циклогексена в принятых условиях можно представить следующим образом (данные пересчитаны на исходный углеводород):

C

35%

Нерасшифрованные углеводороды с т. кип. 71,5–156° ← 10% — [циклогексен] — 41% → *Ароматические углеводороды*

14%

Газ + „кокс"

Контактно-каталитические превращения 4-метилциклогексена-1. В первых двух опытах метилциклогексен пропускался порциями по 100 мл (80,4 г); для третьего опыта было взято 120 мл (95,5 г) этого углеводорода. Полученные результаты представлены в табл. 5.

Таблица 5

Свойства катализатов 4-метилциклогексена-1

№ опыта	Количество катализата в г	Выход катализата в вес. %	Выход газа в л (НТД)	n_D^{20}	d_4^{20}	Сульфирующиеся в объемн. %	Иодное число
1	71,2	88,5	1,42	1,4550	0,8050	55,0	72,4
2	69,9	87,0	1,35	1,4530	0,8012	53,0	71,2
3	83,8	86,8	1,38	1,4535	0,8020	56,0	73,0

Анализ газа

Непредельных углеводородов	28,4%
Водорода	18,3%
Парафиновых углеводородов	53,3%

Часть соединенного катализата в количестве 170 мл (136,5 г) была разогнана на колонке в 70 теоретических тарелок на узкие фракции (фиг. 3). Свойства этих фракций приведены в табл. 6.

Таблица 6

Свойства фракций катализата 4-метилциклогексена-1

№ фракции	Пределы выкипания в °С	Количество в г	Количество в вес. %	n_D^{20}	d_4^{20}	Иодное число	Содержание непредельных углеводородов в вес. %	Содержание сульфирующихся углеводородов в вес. %	Содержание ароматических углеводородов в вес. %
I	27,9—50,9	2,6	1,9	—	—	—	—	—	—
II	50,9—66,4	3,5	2,6	1,3920	0,6959	80,6	27	26	Отсутствуют
III	66,4—79,1	2,8	2,1	1,4170	0,7564	82,1	31	39	8
IV	79,1—91,9	28,4	21,1	1,4109	0,7464	25,8	10	12	2
V	91,9—100,9	23,8	17,7	1,4230	0,7683	46,7	18	18	Отсутствуют
VI	100,9—102,9	8,5	6,3	1,4252	0,7756	30,3	13	13	Отсутствуют
VII	102,9—104,9	6,6	4,9	1,4360	0,7914	79,2	35	34	Отсутствуют
VIII	104,9—122,0	17,1	12,7	1,4750	0,8405	54,1	24	89	65
IX	122,0—149,0	5,0	3,7	1,4680	0,8303	40,5	20	79	59
X	149,0—210,0	12,3	9,1	1,5025	0,8785	7,4	4	100	96
XI	210,0—302,0	19,3	14,3	1,5720	0,9646	—	Отсутствуют	100	100
XII	Остаток	4,8	3,6	Смолообразная густая, темная жидкость					

В табл. 7. представлены свойства фракций катализата после удаления из них ароматических и непредельных углеводородов сульфированием.

На основании данных, содержащихся в табл. 6 и 7, полученные при разгонке фракции можно характеризовать следующим образом:

Фракция I, пределы выкипания 27,9—50,9°. Очень летучая подвижная жидкость, содержащая непредельные углеводороды; из-за недостатка вещества исследованию не подвергалась.

Фракция II, пределы выкипания 50,9—66,4°, состояла из 26—27% непредельных и 74—73% насыщенных углеводородов. Можно предполагать, что в состав непредельной части ее входят гексены и, возможно, метилциклопентены. Свойства насыщенной части фракции указывают на то, что в ней находятся изомеры гексана.

Фракция III, пределы выкипания 66,4—79,1°, содержала 31% непредельных углеводородов, 8% бензола и 61% насыщенных углеводородв. Основная масса предельных углеводородов состояла, повидимому, из метилциклопентана.

Фракция IV, пределы выкипания 79,1—91,9°, состояла из 10% непредельных, 2% бензола и 88% насыщенных углеводородов. Так как после удаления ароматических

и непредельных углеводородов из фракции она выкипала в пределах 89,3—90,5° (на колонке в 70 теоретических тарелок на «подушке» из декана), то можно заключить, что в предельной части ее находился 1,3-диметилциклопентан. Анилиновая точка и коэффициент рефракции подтверждают этот вывод.

Фракция V, пределы выкипания 91,9—100,9°, содержала 18% непредельных и 82% насыщенных углеводородов. После удаления непредельных углеводородов фракция выкипала в пределах 92,0—99,0°. Пределы выкипания фракции, анилиновая точка, удельный вес и коэффициент рефракции соответствуют 1,2-диметилциклопентану.

Фракция VI, пределы выкипания 100,9—102,9°, состояла из 13,0% непредельных и 87,0% насыщенных углеводородов (повидимому, смесь 1,2-диметилциклопентана и этилциклопентана).

Фракция VII, пределы выкипания 102,9—104,9°, содержала 35% непредельных и 65% предельных углеводроодов (судя по свойствам — этилциклопентан).

Фракция VIII, пределы выкипания 104,9—122,0°, состояла из 65% толуола, 24% непредельных углеводородов и 11% цикланов.

Фракция IX, пределы выкипания 122,0—149,0°, содержала 59% ароматических углеводородов, 20% непредельных и 21% предельных углеводородов.

Фракция X, пределы выкипания 149,0—210°, и фракция XI 210—302°, почти целиком состояли из ароматических углеводородов.

Таблица 7

Свойства фракций катализата 4-метилциклогексена-1 после удаления из них ароматических и непредельных углеводородов

№ фракции	n_D^{20}	d_4^{20}	Анилиновая точка
II	1,3722	0,6550	74,1
III	1,4111	—	36,0
IV	1,4102	0,7480	46,2
V	1,4253	0,7718	40,9
VI	1,4227	0,7682	39,3
VII	1,4200	0,7650	38,0
VIII	1,4190	0,7708	48,7
IX	1,4285	—	—

Другая часть катализата 4-метилциклогексена-1 в количестве 60 мл (48,2 г) была пропущена через силикагель. В качестве вытесняющей жидкости применялся изопентан. Нафтеново-парафиновая часть катализата давала отрицательную формолитовую пробу и имела иодное число 1,2. Смесь ароматических и непредельных углеводородов сульфировалась полностью и имела иодное число 35,8. Таким образом можно считать, что разделение катализата прошло удовлетворительно. Кривые разгонок обеих частей катализата показаны на фиг. 4 и 5.

Фиг. 4. Кривая разгонки нафтеново-парафиновой части катализата метилциклогексена

В табл. 8 представлены свойства фракций, полученных в результате разгонки нафтеново-парафиновой части катализата. В табл. 9 приведены свойства фракций, выделенных из смеси ароматических и непредельных углеводородов катализата.

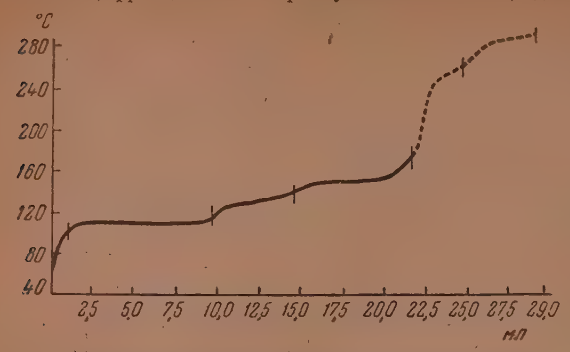
Данные табл. 8 и 9 подтверждают высказанные предположения о со-

Таблица 8

Свойства фракций нафтеново-парафиновой части катализата 4-метилциклогексена-1

№ фракции	Пределы выкипания в °C	Количество в г	Количество в вес. %	n_D^{20}	d_4^{20}	Анилиновая точка
I	50—87,2	2,2	14,5	1,3892	0,7302	68,2
II	87,2—92,5	5,7	37,5	1,4082	0,7460	46,4
III	92,5—102,0	4,9	32,3	1,4155	0,7702	39,0
IV	102,0—142,0	1,5	9,9	1,4273	0,7722	45,0
V	142,0—228	0,7	4,7	1,4320	—	69,2
	Остаток	0,2	1,1	—	—	—

ставе насыщенных и ароматических углеводородов узких фракций катализата. Фракция II (табл. 8), судя по ее свойствам, почти целиком состоит из 1,3-диметилциклопентана, фракция III — преимущественно из 1,2-диметилциклопентана.



Фиг. 5. Кривая разгонки ароматических и непредельных углеводородов катализата метилциклогексена

Таким образом, 4-метилциклогексен-1 в контакте с трошковской активированной глиной претерпевает глубокие изменения, в результате которых в катализате образуются ароматические углеводороды в количестве 38—40%, непредельные углеводороды (13-15%) и диметилциклопентаны (31%). Обнаружены небольшие количества изомеров гексана, метилциклопентана, а также высококипящие насыщенные углеводороды, строение которых установить пока не удалось.

Таблица 9

Свойства фракций, полученных из ароматических и непредельных углеводородов катализата 4-метилциклогексена-1

№ фракции	Пределы выкипания в °С	Количество		n_D^{20}	d_4^{20}	Иодное число
		в г	в вес. %			
I	50,0—100,0	0,7	2,8	1,3982	—	255,0
II	100,0—121,0	7,5	30,1	1,4860	0,8470	63,0
III	121,0—148,2	4,1	16,5	1,4840	0,8460	39,5
IV	148,2—170,0	6,0	24,1	1,4910	0,8681	6,8
V	170,0—260,0	2,7	10,8	1,5210	0,8703	Непред. отсутствуют
VI	260,0—292,0	3,6	14,4	1,5640	0,8794	Непред. отсутствуют
	Остаток	0,3	1,3	—	—	—

Схематически контактно-каталитические превращения 4-метилциклогексена-1 можно изобразить следующим образом (цифровые данные пересчитаны на исходный углеводород):

27%
Непредельные углеводороды 11-13%
<1%
7%
2% Ксилолы, этилбензол
26-29% Ароматические углеводороды с т. кип. 149-302°
Изомеры гексана, метилциклопентан и др. насыщенные углеводороды 7-9%
13% Газ+„кокс"

Контактно-каталитические превращения октена-1. Октен-1 пропускался в контакте с той же глиной и в тех же условиях порциями по 100 мл каждая. Результаты опытов представлены в табл. 10.

Таблица 10

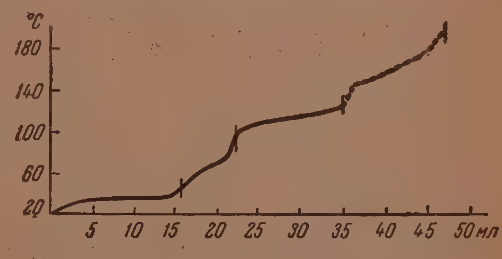
Свойства катализатов октена-1

№ опыта	Выход				n_D^{20}	d_4^{20}	Сульфирующиеся углеводороды в объемн. %	Иодное число
	жидкого катализата		газа, сконденсировавшегося в ловушке (—60—70°)					
	в г	в вес. % к пропущенному октену	в г	в вес. % к пропущенному октену				
1	41,7	57,9	28,0	38,9	1,4100	0,7011	60,0	98,1
2	45,9	63,8	24,4	33,9	1,4115	0,7029	55,0	101,1
3	43,8	60,8	26,0	36,2	1,4160	0,7017	62,0	96,0
4	45,2	62,8	20,5	28,5	1,4135			
Среднее	44,2	61,3	24,5	34,4	—	—	—	—

Образовавшиеся легкие углеводороды (выкипающие ниже 20°) были разделены на три части. Объемные соотношения этих частей и их приблизительный состав указаны в табл. 11.

Таким образом, октен-1 в контакте с активированной трошковской глиной подвергается в значительной степени крекингу (39% газообразных углеводородов и «кокса»). Найдено, что в газе приблизительное соотношение объемов C_1+C_2: C_3: C_4 равно 1,3 : 3,9 : 1,6, причем 70—75% этих газов состоят из непредельных углеводородов.

Соединенный жидкий катализат из двух последних опытов в количестве 50 мл (35,2 г) был разогнан на эффективной колонке на узкие фракции. Свойства их представлены в табл. 12. Кривая разгонки катализата показана на фиг. 6.



Фиг. 6. Кривая разгонки катализата октена

На основании данных табл. 12 можно сделать следующее заключение:

Фракция I, пределы выкипания 24,5—51,0°, состоит из смеси непредельных и предельных углеводородов C_5.

Фракция II, пределы выкипания 51,0—100,0°, состоит из 32% непредельных углеводородов (C_6 и C_7), 30% ароматических углеводородов (главным образом бензола) и 38% насыщенных углеводородов.

Фракция III, пределы выкипания 100,0—124,0°, состоит из 26% толуола, 11% непредельных и 63% насыщенных углеводородов.

Фракция IV, пределы выкипания 124,0—197°, в основном состоит из ароматических углеводородов, о чем говорит высокая рефракция и высокий процент сульфирующихся углеводородов. Содержание непредельных углеводородов, высчитанное по иодному числу, равно 14%. Следовательно, фракция содержит 81% ароматических углеводородов.

Для того чтобы разобраться в углеводородном составе более подробно, соединенный катализат двух первых опытов был разделен при помощи адсорбционного метода на нафтеново-парафиновую часть и смесь ароматических и непредельных углеводородов. На адсорбцию было взято 60 мл (42,5 г) катализата. Кривые разгонок обеих частей катализата показаны на фиг. 7 и 8.

Свойства фракций, выделенных из нафтеново-парафиновой части катализата, представлены в табл. 13.

На основании кривой разгонки и свойств полученных фракций можно сказать, что фракция I состоит в основном из н. пентана и изо-пентана, во фракции II могут присут-

Таблица 11

Состав газа, образовавшегося в результате крекинга октена-1

№ опыта	Газ из системы после ловушки (при — 60—70°)				Газ из ловушки при —8°			Газ из ловушки и катализата при комн. температуре		
	количество в л (НТД)	групповой состав в %			количество в л (НТД)	групповой состав в %		количество в л (НТД)	групповой состав в %	
		непредельные углеводороды	алканы	водород		непредельные углеводороды	алканы		непредельные углеводороды	алканы
1	2,70	70,8	28,0	1,2	8,11	80,0	20,0	3,2	69,2	30,8
2	2,98	65,8	30,9	3,3	7,93	68,2	31,8	2,8	81,3	18,6
3	2,23	75,9	24,1	Нет	7,23	75,3	24,7	3,8	73,1	26,9
4	2,62	69,0	31,0	Нет	7,81	72,8	27,2	3,0	72,8	27,2
Среднее	2,63	70,4	28,5	1,1	7,8	74,1	25,9	3,2	74,1	25,9
Состав	—	Этилен	Этан, метан	Водород	—	Пропен	Пропан	—	Бутены, изобутен	Бутан, изобутан

Таблица 12

Свойства фракций, полученных из катализата октена-1

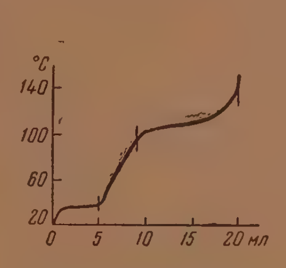
№ фракции	Пределы выкипания в °C	Количество		n_D^{20}	d_4^{20}	Сульфирующиеся углеводороды в вес. %	Иодное число	Непредельные углеводороды в вес. %	Ароматические углеводороды в вес. %	Состав ароматических углеводородов
		в г	в вес. %							
I	24,5—51,0	10,0	29,1	1,3795	0,6481	63,0	232,5	64	—	—
II	51,0—100,0	4,6	13,4	1,4175	0,7127	62,0	89,4	32	30	Гл. обр. бензол
III	100,0—124,0	11,2	32,6	1,4295	0,7312	37,0	25,1	11	26	Гл. обр. толуол
IV	124,0—197,0	7,7	22,4	1,4980	0,8598	95,0	24,1	14	81	Высшая ароматика
	Остаток	0,9	2,5	—	—	—	—	—	—	—

Таблица 13

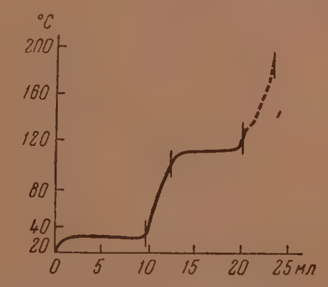
Свойства фракций нафтеново-парафиновой части катализата октена-1

№ фракции	Пределы выкипания °С	Количество в г	Количество в вес. %	n_D^{20}	d_4^{20}	Анилиновая точка
I	28,0—38,2	3,4	25,0	1,3568	0,6253	—
II	38,2—100,0	2,3	17,0	1,3790	0,6610	71,7
III	100,0—146,2	7,7	56,5	1,4010	0,7162	70,8
	Остаток	0,2	1,5	—	—	—

ствовать гексан, гептан и их изомеры, во фракции III— октан, его изомеры и углеводороды более сложного состава.



Фиг. 7. Кривая разгонки парафино-нафтеновой части катализата октена



Фиг. 8. Кривая разгонки ароматических и непредельных углеводородов катализата октена

Свойства фракций, полученных из смеси ароматических и непредельных углеводородов катализата, приведены в табл. 14.

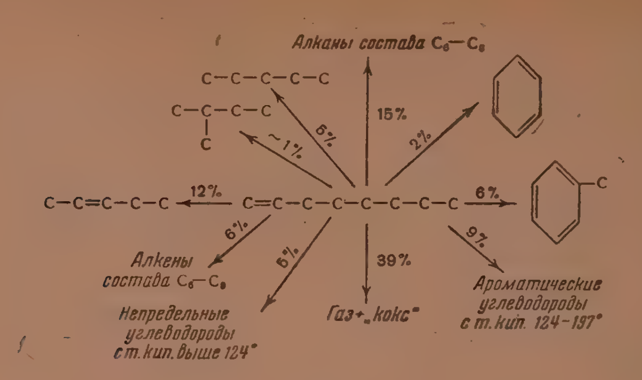
Таблица 14

Свойства фракций, выделенных из смеси ароматических и непредельных углеводородов катализата октена-1

№ фракции	Пределы выкипания в °С	Количество в г	Количество в весов. %	n_D^{20}	d_4^{20}
I	30—36,3	6,5	27,8	1,3800	0,6472
II	36,3—100,0	1,8	7,7	1,4218	0,7212
III	100,0—133,8	9,8	41,9	1,4633	0,7832
IV	133,8—190,0	5,0	21,7	1,4992	0,8611
	Остаток	0,3	0,9	—	—

Кривая разгонки и свойства показывают, что фракция I состоит главным образом из пентена-2; фракция II состоит, повидимому, из изомеров гексена и гептена и небольшого количества бензола; фракция III — из толуола и, вероятно, из изомеров гептена и октена; фракция IV — из высшей ароматики и высококипящих непредельных углеводородов. Таким образом, в жидком катализате находится ~28% ароматических углеводородов, из них 4% бензола, 9% толуола и ~15% высших гомологов бензола. Непредельные углеводороды (32—34%) состоят из пентена-2 и, повидимому, из изомеров гексена, гептена, октена и вышекипящих углеводородов. Предельная часть катализата состоит на 27% из н.пентана, небольшого количества изопентана и вероятно, из изомеров гексана, гептана и октана.

Полученные данные, после пересчета на исходный октен-1, можно представить схематически следующим образом:



ВЫВОДЫ

1. Изучены превращения циклогексена, 4-метилциклогексена-1 и октена-1 в контакте с трошковской активированной глиной при 450°.

2. Найдено, что в результате катализа идет перераспределение водорода с образованием ароматических и насыщенных углеводородов, при этом шестичленные циклены частично изомеризуются со сжатием цикла в пятичленные.

3. Установлено, что образование ароматических углеводородов из шестичленных цикленов сопровождается реакциями алкилирования.

4. Показано, что в принятых условиях октен-1 претерпевает дегидроциклизацию с образованием ароматических углеводородов.

5. В исследованных условиях циклогексен, 4-метилциклогексен-1 и октен-1 подвергаются частичному крекингу, при этом часть продуктов распада октена изомеризуется.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
15.X.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Ch. Thomas, J. Am. Chem. Soc. 66, 1586 (1944).
2. H. S. Bloch a. Ch. L. Thomas. J. Am. Chem. Soc. 66, 1589 (1944).
3. B. S. Greensfelder a. H. H. Voge, Ind. Eng. Chem. 37, 983 (1945).
4. Г. Н. Маслянский и М. В. Белтистова, ЖОХ 16, 2132 (1946).
5. H. H. Voge, G. M. Good a. R. S. Greensfelder, Ind. Eng. Chem. 38, 1033 (1946).
6. М. В. Юшкевич-Гавердовская, К. П. Лавровский, А. А. Михновская, З. М. Зиновьева и В. И. Якимочкина, Вестник МГУ, № 11, 141 (1948).
7. А. А. Петров и А. В. Фрост, ДАН 65, 851 (1949).
8. Н. И. Шуйкин и Е. А. Тимофеева, Изв. АН СССР, ОХН № 6, 728 (1951).
9. Е. А. Тимофеева, Н. И. Шуйкин и В. М. Клейменова, Изв. АН СССР, ОХН № 3, 489 (1952).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 4

А. Ф. ПЛАТЭ, А. Л. ЛИБЕРМАН и Н. А. МОММА

ПОЛУЧЕНИЕ 1,2-ДИАЛКИЛЦИКЛАНОВ СИНТЕЗ СТЕРЕОИЗОМЕРНЫХ 1-МЕТИЛ-2-н.БУТИЛЦИКЛОПЕНТАНОВ

Получение диалкилциклопентанов и диалкилциклогексанов представляет собой в препаративном отношении довольно сложную и трудоемкую задачу, но так как в нефтяных фракциях нафтеновые углеводороды содержатся в значительных количествах, знание физических свойств этих углеводородов имеет большое значение. В частности, для детального изучения индивидуального химического состава бензинов комбинированным методом [1] необходимо изучать спектры комбинационного рассеяния углеводородов, для чего углеводороды приходится получать в качестве эталонов методами, обеспечивающими высокую степень чистоты препаратов. Между тем, методов получения диалкилцикланов, в частности 1,2-диалкилцикланов, которые имели бы препаративное значение, известно немного. Так, 1,2-диалкилциклогексаны обычно получают из соответствующих ароматических углеводородов, не всегда доступных в чистом виде; 1-метил-2-алкилциклогексаны могут быть также получены и из 2-метилциклогексанона. Последний метод имеет, однако, тот недостаток, что 2-метилциклогексанон, имеющийся в продаже, может содержать некоторое количество изомерных метилциклогексанонов, поскольку он обычно готовится из *о*-крезола, получаемого из природных источников и не свободного от других крезолов.

Диалкилциклопентаны получают обычно из соответствующих алкилциклопентанонов. Особый интерес представляет способ получения метилалкилциклопентанов, предложенный Казанским, Копериной и Земской [2], при котором исходят не из индивидуальных метилциклопентанонов, а из смеси изомеров, и разделение 1,2- и 1,3-изомеров производят на стадии циклоолефинов при помощи эффективной ректификационной колонки.

Основным способом получения 1,2-диалкилциклопентанов является метод, по которому Зелинский и Пржевальский [3] получили 1,2-диметилциклопентан еще в 1905 г. Он заключается в циклизации диэтилового эфира адипиновой кислоты по методу Буво с образованием 2-карбэтоксициклопентанона-1, замещении подвижного водорода на алкильную группу через натриевое производное с последующим омылением и декарбоксилированием. Полученный таким путем 2-метилциклопентанон-1 взаимодействием с алкилмагнийгалогенидом переводился в третичный спирт, который обычным путем превращался в двузамещенный циклопентан по схеме (см. стр. 690).

Этот метод, в котором необходимыми промежуточными продуктами являются 2-алкилциклопентаноны-1, в дальнейшем был широко использован Риссельбержем [4] для получения ряда 1,2-двузамещенных циклопентанов, в результате чего в литературе этот метод совершенно необоснованно называют иногда методом Риссельбержа. Получение по этой схеме 2-алкилциклопентанонов-1, например 2-метилциклопентанона-1, требует нескольких и притом весьма трудоемких стадий, что делает эти препараты трудно доступными, несмотря на ряд внесенных в методику усовершенствований [5].

$$HOOC-(CH_2)_4-COOH \rightarrow C_2H_5OOC-(CH_2)_4-COOC_2H_5 \rightarrow$$ (2-$COOC_2H_5$, 2-H, 1=O) $\rightarrow$ (2-$COOC_2H_5$, 2-Na, 1=O) $\rightarrow$

$\rightarrow$ (2-$COOC_2H_5$, 2-CH_3, 1=O) $\rightarrow$ (2-COOH, 2-CH_3, 1=O) $\rightarrow$ (2-CH_3, 1=O) $\xrightarrow{RMgHal}$

$\xrightarrow{RMgHal}$ (2-CH_3, 1-R, 1-OH) $\rightarrow$ (—CH_3, —R) ; (-CH_3, —R) $\xrightarrow{J}$ (—CH_3, —R)

Нам казалось, что новым возможным препаративным путем для получения 2-метилциклопентанона-1 и 2-метилциклогексанона-1 могла бы явиться дегидратация вторично-третичных диолов, учитывая, что дегидратация третичных спиртовых групп протекает значительно легче, чем вторичных, и что, следовательно, в качестве промежуточных продуктов в данном случае можно было ожидать образования соответствующих энолов, с последующей их перегруппировкой в кетоны. Вторично-третичные диолы легко могут быть получены окислением в определенных условиях доступных непредельных циклических углеводородов с метильной группой у углеродного атома, несущего двойную связь. В литературе имеются указания на то, что при действии на транс-1-метилциклопентандиол-1,2 серной кислоты при нагревании образуется 1-метилциклопентанон-2 [6]. Правда, Тиффено и Чубарь [7] указывают, что при дегидратации транс-1-метилциклогександиола-1,2 над гетерогенным катализатором, в качестве которого была взята окись алюминия, наряду с 2-метилциклогексаноном-1, образуется также и продукт его изомеризации — 1-метил-1-формилциклопентан. Можно было, однако, ожидать, что путем дегидратации таких гликолей в более мягких условиях этот метод получения циклических α-метилкетонов удастся сделать препаративным.

В настоящее время 1-метилциклопентен-1 является легко доступным углеводородом, поскольку он может быть получен изомеризацией циклогексена по методу Зелинского и Арбузова [8]. 1-Метилциклопентен-1 окислялся по двойной связи смесью перекиси водорода и муравьиной кислоты до 1-метилциклопентандиола-1,2. Дегидратацией гликоля в присутствии иода нами был получен 2-метилциклопентанон-1 с выходом 70,7% от теории. Одновременно с выходом 5,0% образуется продукт отщепления двух молекул воды — метилциклопентадиен. При таком пути синтеза 2-метилциклопентанона-1 удается избежать ряда трудоемких операций и достигнуть значительной экономии во времени по сравнению с методом Буво.

В случае дегидратации вторично-третичного диола с шестичленным циклом результаты оказались иными, чем при дегидратации гликоля с пятичленным кольцом. Из 1-метилциклогександиола-1,2 в результате дегидратации в присутствии кристаллика иода было получено лишь 42,3% 2-метилциклогексанона-1, который удалось выделить только перегонкой в вакууме с применением колонки эффективностью в 20 теоретических тарелок. При этом, наряду с 2-метилциклогексаноном-1, образовалось немного метилциклогексадиена, который для доказательства его строения был подвергнут дегидрогенизации и превращен в толуол, а также значительное количество продукта изомеризации 2-метилциклогексанона-1, природа которого не была установлена. Таким образом, в случае шестичленного

цикла дегидратация гликоля не может служить препаративным методом для получения 2-метилциклогексанона-1.

Полученный, как указано выше, 2-метилциклопентанон-1 взаимодействием с бромистым н.бутилмагнием был превращен в третичный спирт — 1-метил-2-н.бутилциклопентанол-2, в результате дегидратации которого был получен 1-метил-2-н.бутилциклопентен, а гидрированием последнего — 1-метил-2-н.бутилциклопентан, ранее описанный Денисенко и Фроловой [9]. Этот углеводород был разделен на не известные ранее стереоизомеры путем разгонки в вакууме на колонке эффективностью в 80 теоретических тарелок. Таким образом, синтез 1-метил-2-н.бутилциклопентанов был проведен по схеме:

CH_3 CH_3 —OH —OH CH_3 =O $\xrightarrow{н.C_4H_9MgBr}$

$\xrightarrow{н.C_4H_9MgBr}$ CH_3 —C_4H_9 OH $\xrightarrow{-H_2O}$ CH_3 —C_4H_9 $\xrightarrow{+H_2}$ CH_3 —C_4H_9

В табл. 1 приведены константы полученных в данной работе стереоизомерных 1-метил-2-н.бутилциклопентанов, а также свойства их низших гомологов 1,2-диметилциклопентанов, 1-метил-2-этилциклопентанов и 1-метил-2-пропилциклопентанов, полученных и разделенных на цис-транс-изомеры Шиурдоглу [10].

Из двух полученных нами стереоизомеров 1-метил-2-н.бутилциклопентана изомеру с более низкими константами и более высокой величиной молекулярной рефракции по правилу Ауверса — Скита следует приписать транс-конфигурацию. Как видно из табл. 1, с увеличением радикала разность между константами транс- и цис-изомеров уменьшается.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез 2-метилциклопентанона-1 и 2-метилциклогексанона-1

1-Метилциклопентен-1 получался изомеризацией циклогексена над окисью алюминия [8] при 450° и объемной скорости пропускания 0,4 объема жидкости над одним объемом катализатора в 1 час. Высушенный катализат разгонялся на колонке эффективностью в 45 теоретических тарелок, в результате чего был выделен 1-метилциклопентен-1 со следующими константами: т. кип. 74,2—75,2° (760 мм); n_D^{20} 1,4325; d_4^{20} 0,7821; найдено MR 27,27; вычислено для C_6H_{10} F MR 27,24. Выход составлял 44—47%, считая на пропущенный циклогексен, и ~54% — на прореагировавший циклогексен. Одновременно был получен другой изомер — 1-метилциклопентен-2 (т. кип. 64—65° при 760 мм; n_D^{20} 1,4219; d_4^{20} 0,7654; найдено MR 27,26) с выходом 15—16% на пропущенный циклогексен.

Транс-1-метилциклопентандиол-1,2 получался окислением 1-метилциклопентена-1 смесью 30%-ной перекиси водорода и 88%-ной муравьиной кислоты по методике, предложенной для окисления 1-метилциклогексена-1 [11], но с той разницей, что температура реакционной смеси поддерживалась при 30—35° *; после отгонки растворителя гликоль перегонялся в вакууме. Всего было получено 371,2 г 1-метилциклопентандиола-1,2 в виде белых кристаллов со следующими константами: т. кип. 93—95° (5 мм); т. пл. 64,0—64,3°. Выход в отдельных опытах колебался от 62 до 66% от теоретического Литературные данные для транс-1-метилциклопентандиола-1,2 [12]: т. кип. 88—90° (1 мм); т. пл. 65°. Полученный препарат перегонялся при атмосферном давлении без разложения и дегидратации; т. кип. 210—211° (760 мм).

---

* В одном опыте температура во время окисления поднялась до 45—48°, в результате чего произошла частичная этерификация гликоля муравьиной кислотой и получилась смесь, кипящая в широких пределах при 80—117° (5 мм). После гидролиза этой смеси 5%-ной спиртовой щелочью был выделен чистый гликоль.

Таблица 1

Углеводород	Конфигурация	Т. кип. в °С при 760 мм рт. ст.	Δt	Показатель преломления	Δn	d_4^{20}	Δd	Молекулярная рефракция найденная	Молекулярная рефракция вычисленная
1,2-Диметилциклопентан	Транс-	91,78	7,4	n_{He}^{20} 1,41203	0,01027	0,75137	0,02129	32,51	
	Цис-	99,23		n_{He}^{20} 1,42230		0,77266		32,31	
1-Метил-2-этилциклопентан	Транс-	121,4—121,75	6,3	n_D^{20} 1,4220	0,0071	0,7696	0,0150	37,02	36,94
	Цис-	127,7—128,0		n_D^{20} 1,4291		0,7846		36,85	
1-Метил-2-н.пропилциклопентан	Транс-	146,37—146,38	6,2	n_D^{20} 1,4274	0,00692	0,7774	0,0147	41,69	41,56
	Цис-	152,58		n_D^{20} 1,4343		0,7921		41,49	
1-Метил-2-н.бутилциклопентан	Транс-	168,9—169,0 (751 мм)	5,6	n_D^{20} 1,4321	0,0060	0,7847	0,0133	46,37	46,18
	Цис-	174,5 (751 мм)		n_D^{20} 1,4381		0,7980		46,15	

2-Метилциклопентанон-1 был получен дегидратацией 1-метилциклопентандиола-1,2. Для этого гликоль (371,0 г) нагревался в течение 30 мин. в колбе Фаворского на воронке Бабо с кристалликом иода. Образующийся кетон затем медленно отгонялся, отделялся от воды, промывался раствором тиосульфата натрия, раствором соды и водой, сушился над поташом и перегонялся на колонке эффективностью в 20 теоретических тарелок при 100—115 мм остаточного давления. Кривая разгонки изображена на фиг. 1. Результаты разгонки приведены в табл. 2.

Фракция III представляла собой 2-метилциклопентанон-1, выход которого (после указанной перегонки на колонке) составил 70,7% от теоретического. Его свойства следующие: т. кип. 138,7° (760 мм); n_D^{20} 1,4351; d_4^{20} 0,9197; найдено *MR* 27,85; вычислено для $C_6H_{10}O$ *MR* 27,72. Литературные данные для 2-метилциклопентанона-1 [13]: т. кип. 138,4—138,5° (742 мм); n_D^{20} 1,4350; d_4^{20} 0,9191.

Для идентификации полученного кетона был приготовлен его 2,4-динитрофенилгидразон с т. пл. 154,3—154,8°. 2,4-Динитрофенилгидразон заведомого 2-метилциклопентанона-1 плавился при 154,0—154,7°; смешанная проба плавилась при 154,3—154,8°. По литературным данным [6] 2,4-динитрофенилгидразон 2-метилциклопентанона-1 имеет т. пл. 153 — 154°.

Фракция I по запаху напоминала циклопентадиен и, повидимому, представляла собой метилциклопентадиен. При перегонке этой фракции при атмосферном давлении из нее было выделено два основных погона:

Фракция А, т. кип. 73—76° (747 мм); n_D^{20} 1,4444; d_4^{20} 0,8147; найдено *MR* 26,14;

вычислено для $C_6H_8$2 ⊧ *MR* 26,77

Фракция Б, т. кип. 138—160° (747 мм)

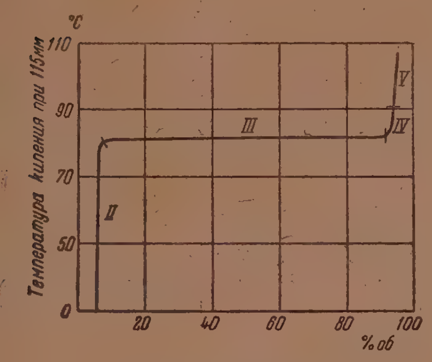
Фракция Б состояла, повидимому, в основном из смеси димеров метилциклопентадиена, скорость самопроизвольной полимеризации которого близка к скорости полимеризации самого циклопентадиена [14].

Литературные данные для метилциклопентадиенов неизвестного строения [15]: т. кип. 69—70° (736 мм); n_D^{18} 1,4460; d_4^{18} 0,8200; найдено *MR* 26,04; [14] т. кип. 73° (760 мм); n_D^{20} 1,4509; d_4^{20} 0,8112. Для димера метилциклопентадиена [14]: т. кип. 98° (30 мм).

1-Метилциклогексанол-1 был получен из 730 г продажного циклогексанона, очищенного через бисульфитное соединение, и иодистого метилмагния, приготовленного из 1055 г иодистого метила. Синтез проводился порциями по 2,2—2,6 мол. Разложение магнийорганического комплекса проводилось путем выливания реакционной массы

на лед. Продукт реакции обрабатывался обычным образом, и после отгонки эфира остаток перегонялся из колбы Фаворского, причем дестиллат застывал в холодильнике. Выход составлял 62—70% от теоретического. Всего было получено 553,6 г 1-метилциклогексанола-1 (66,4% от теоретического) со следующими свойствами: т. кип. 55,5—56,2°(9 мм); т. замерзания 25,9° (по способу кривых охлаждения).

Литературные данные для 1-метилциклогексанона-1 [16]: т. кип. 56,5° (10 мм); т. пл. 26°.



Фиг. 1. Кривая разгонки 2-метилциклопентанона-1

Таблица 2

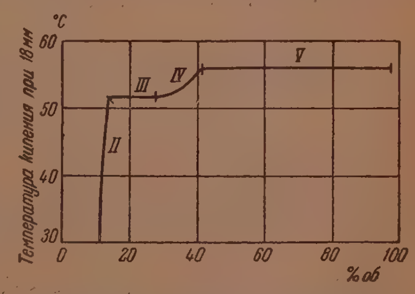
№ фракции	Т. кип. в °С (р в мм рт. ст.)	Количество в г
I	До 28 (115)	12,8
II	28,0—81,0 (115)	3,7
III	81/115; 78,4 (105)	221,5
IV	78,4—92,5 (102)	3,4
V	92,5—105,3(103)	2,3
Остаток	—	10,0
Потери	—	2,1

1-Метилциклогексен-1 был получен дегидратацией 1-метилциклогексанола-1 (519 г) путем перегонки его с иодом (2 г). Полученный 1-метилциклогексен-1 (422,7 г, или 96,8% от теоретич.) после перегонки на колонке эффективностью в 80 теоретических тарелок имел следующие свойства: т. кип. 110,3—110,4° (760 мм); n_D^{20} 1,4510; d_4^{20} 0,8113; найдено *MR* 31,91; вычислено для C_7H_{12} ⊨ *MR* 31,86.

Литературные данные для 1-метилциклогексена очень противоречивы [17].

1-Метилциклогександиол-1,2 был получен окислением 1-метилциклогексена-1 смесью 29%-ной перекиси водорода и 88%-ной муравьиной кислоты [11] при температуре 30—35°. Всего из 292,5 г 1-метилциклогексена-1 получено 286 г 1-метилциклогександиола-1,2 с т. кип. 123—127° (13 мм), или 72% от теоретического; т. пл. 80—81°. По литературным данным транс-1-метилциклогександиол-1,2 имеет т. пл. 84° [12].

Дегидратация 1-метилциклогександиола-1,2. В колбу Фаворского было помещено 282,7 г 1-метилциклогександиола-1,2 и 2,5 г иода. При нагревании сначала вся масса расплавилась, а затем началось энергичное кипение и стали отгоняться вода и не смешивающееся с ней вещество при температуре в парах 92—157°. Воды выделилось 48 мл, при отщеплении одной молекулы воды должно было выделиться 39 мл. После промывания раствором соды и высушивания над поташом продукт реакции был перегнан из колбы Фаворского при атмосферном давлении. До 137° собралось 9,3 г вещества (с водой), затем было собрано 106,5 г фракции с т. кип. 137—158°, после чего в колбе началось разложение с выделением воды. Остаток перегонялся в вакууме, причем была собрана фракция, которая при повторной перегонке перешла при 70,0—71,5° (27 мм) и составила 62,0 г.



Фиг. 2. Кривая разгонки продукта дегидратации транс-1-метил-циклогександиола-1,2 (фр. с т. кип. 137—158° при 760 мм рт. ст.)

Из фракции с т. кип. до 137° после высушивания и повторной перегонки было выделено вещество со следующими свойствами: т. кип. 108—113° (745 мм); n_D^{20} 1,4713; d_4^{20} 0,8352.

В результате дегидрогенизации в присутствии платинированного угля из этого вещества получен толуол, который был превращен в 2,4-динитротолуол с т. пл. 69,0—69,7°. С заведомым 2,4-динитротолуолом (т. пл. 70,2—70,5°) этот препарат давал смешанную пробу с т.пл. 69,4—69,7°. Таким образом, головная фракция, полученная при дегидратации 1-метилциклогександиола-1,2, повидимому, представляет собой метилциклогексадиен — продукт отщепления двух молекул воды.

Свойства 1-метилциклогексадиена-1,3 в литературе не описаны; 2-метилциклогексадиен-1,3, по данным Зелинского и Горского, имеет свойства [18]: т. кип. 110° (741 мм); n_D^{20} 1,4710; d_4^{20} 0,8292; по данным Хориути, Отуки и Окуда [19]: т. кип. 110—111° (769 мм); n_D^{20} 1,4783; d_4^{20} 0,8451.

Фракция с т. кип. 137—158° была перегнана в вакууме на колонке эффективностью в 20 теоретических тарелок. Кривая разгонки изображена на фиг. 2. При этом были собраны следующие фракции (табл. 3):

Таблица 3

№ фракции	Т. кип. °С (*p* в мм рт. ст.)	Количество в г	n_D^{20}	d_4^{20}
I	Ниже 31(20,5)	9,9	1,4750	0,8415
II	31 (20,5)—51,7 (17,5)	4,3	1,4512	0,7945
III	51,7 (17,5)—52,0 (18)	13,6	1,4389	0,9147
IV	52,0 (18)—56,1(18)	13,2	1,4435	0,9151
V	56,1 (18) в точке	54,1	1,4481	0,9250
Остаток	—	1,9	—	—
Потери	—	8,4	—	—

Фракция I представляет собой метилциклогексадиен. Фракция III дала 2,4-динитрофенилгидразон с т. пл. 150,5—151°; семикарбазон из нее получался с трудом и с низким выходом и имел т. пл. 165,4—166,4° при предварительном разогревании бани до 155°. Фракция III не обесцвечивала бром и холодный раствор перманганата и мгновенно обесцвечивала теплый раствор перманганата. С димедоном никакого кристаллического вещества не получалось. Фуксиносернистая кислота очень слабо окрашивала слой органического вещества в фиолетовый цвет. Природа этой фракции пока не установлена. Фракция V дала 2,4-динитрофенилгидразон с т. пл. 119,5—120,3°, который после двух перекристаллизаций имел т. пл. 132,0—133,0°. 2,4-Динитрофенилгидразон заведомого 2-метилциклогексанона-1 без перекристаллизации плавился при 134,5—135,5°; смешанная проба плавилась при 134,0—134,5°.

Анализ 2-метилциклогексанона-1

Найдено %: С 74,55; 74,59; Н 10,86; 10,86

$C_7H_{12}O$. Вычислено %: С 74,95; Н 10,78

Фракция с т. пл. 70,0—71,5° (27 мм) продукта дегидратации при перегонке на колонке перешла почти вся в точке при 56,1° (18 мм). Продукта, кипящего при этой температуре, было собрано 48,8 г; фракции с т. кип. 56,1—57,5° (18 мм) — 5,1 г; остатка — 5,8 г; потери составили 2,3 г. Фракция с т. кип. 56,1° (18 мм) имела n_D^{20} 1,4481; d_4^{20}0,9250; найдено *MR* 32,47; вычислено для $C_7H_{12}O$ *MR* 32,34. Следовательно, эта фракция, как и фракция V предыдущей разгонки, представляла собой 2-метилциклогексанон-1. Общий выход этого цикланона составлял 102,9 г, или 42,3% от теоретического.

Для отдельных порций 2-метилциклогексанона-1 была определена температура замерзания по способу кривых охлаждения. Наиболее чистая порция имела т. замерзания —9,15°. По литературным данным 2-метилциклогексанон-1 имеет свойства [20]: т. кип. 165,08° (760 мм); т. пл. —14°; d_4^{20} 0,92500, [21]: n_D^{20} 1,4483.

Синтез 1-метил-2-н.бутилциклопентана и разделение его на цис- и транс-изомеры

1-Метил-2-н. бутилциклопентанол-1 был получен при действии 2-метилциклопентанона-1 на бромистый н.бутилмагний. Учитывая меньшую доступность кетона по сравнению с бромистым н.бутилом, последний был взят с избытком в 30 мол.%. Синтез проводился порциями по 0,5—1,0 мол. Всего было взято 356,2 г бромистого н.бутила, 63,2 г магния и 196,0 г 2-метилциклопентанона. Реакционная смесь обрабатывалась, как обычно, и после отгонки эфира продукт реакции перегонялся в вакууме из колбы Фаворского. Результаты разгонки одной порции полученного спирта приведены в табл. 4.

Фракции II—V представляли собой смесь цис- и транс-изомеров 1-метил-2-н.бутилциклопентанола-1, чем и объясняется широкий интервал температур кипения. Попытка разделить стереоизомерные спирты перегонкой другой порции полученного спирта в вакууме на колонке при остаточном давлении 6 мм не увенчалась успехом ввиду того, что спирт при этом частично дегидратировался. Для двух фракций спирта, полученных при повторной перегонке в вакууме, были определены константы:

Фракция А, т. кип. 100,8° (16 мм); n_D^{20} 1,4563; d_4^{20} 0,8942; найдено MR 47,53

Фракция Б, т. кип. 103,7—103,8° (16 мм); n_D^{20} 1,4576; d_4^{20} 0,8970; найдено MR 47,50; вычислено для $C_{10}H_{22}O$ MR 47,70

Литературные данные для 1-метил-2-н.бутилциклопентанола-1 (смесь стереоизомеров) [9]: т. кип. 101—102° (6 мм); n_D^{20} 1,4560; d_4^{20} 0,8947; найдено MR 47,44.

Всего было получено 148 г 1-метил-2-н.бутилциклопентанола-1, что составляет 54% от теоретического количества.

1-Метил-2-н. бутилциклопентен был получен дегидратацией спирта в присутствии иода. Полученный углеводород перегонялся на колонке эффективностью в 20 теоретических тарелок. Результаты разгонки приведены в табл. 5.

Таблица 4

№ фракции	Т. кип. в °С (p в мм рт. ст.)	Количество в г	n_D^{20}
I	До 72(12)	14,2	1,4362
II	72—86 (10)	17,8	1,4540
III	86—92 (12)	43,0	1,4558
IV	92—95 (13)	6,1	1,4575
V	95—98 (13)	17,0	1,4580
VI	98—108 (13)	10,0	1,4627

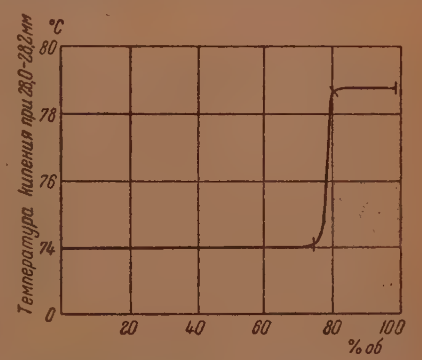
Таблица 5

№ фракции	Т. кип. в °С (p в мм рт. ст.)	Количество в г	n_D^{20}
I	71,0—88,9 (45,5)	14,3	1,4501
II	88,9 (45,5); 73,3—73,5 (22)	83,7	1,4515
III	73,5—74,0 (22)	1,1	—
Остаток	—	3,6	—
Потери	—	4,0	—

Фракция II представляет собой чистый 1-метил-2-н.бутилциклопентен. Выход чистого препарата составил 70% от теоретич.; т. кип. 169,7—170,0° (760 мм); n_D^{20} 1,4515; d_4^{20} 0,8109; найдено MR 45,94; вычислено для $C_{10}H_{18}$ F MR 45,71.

Литературные данные для 1-метил-2-н. бутилциклопентена [9]: т. кип. 169,5—170,5° (752 мм); n_D^{20} 1,4480; d_4^{20} 0,8085; найдено MR 45,68.

1-Метил-2-н.бутилциклопентан и его разделение на цис- и транс-изомеры. Гидрирование циклена проводилось на холоду без растворителя в присутствии платинированного угля, активированного хлористым палладием [22]. Окончательная очистка полученного 1-метил-2-н. бутилциклопентана проводилась при помощи хроматографического адсорбционного метода Цвета. В качества адсорбента применялся силикагель. Всего получено 72,2 г углеводорода с выходом 87% от теоретического. Полученный углеводород для разделения на цис- и транс-изомеры был перегнан в вакууме с маностатом на колонке с медной насадкой эффективностью в 80 теоретических тарелок. Получены две фракции, которым на основании правила Ауверса — Скита приписаны конфигурации цис- и транс-изомеров. Выход транс-изомера с т. кип. 74,0—74,1° (28 мм) оставил 53,3 г, или 74,8% от теоретич.; выход цис-изомера с т. кип. 78,7° (28 мм) — 14, 1 г, или 19,8%; 3,1 г, или 4,3%, составили промежуточную фракцию и 0,8 г, или 1,1% — потери. Ни головной, ни хвостовой фракции получено не было, хотя вещество было отогнано из колбы досуха. Кривая разгонки приведена на фиг. 3. Температуры кипения стереоизомеров при атмосферном давлении, а также их физические свойства были приведены выше, в табл. 1.



Фиг. 3. Кривая разгонки 1-метил-2-н. бутилциклопентана с разделением на цис- и транс-изомеры

Анализ цис-1-метил-2-н. бутилциклопентана:

Найдено %: С 85,84; 85,84; Н 14,36; 14,16

Анализ транс-1-метил-2-н. бутилциклопентана:

Найдено %: С 85,86; Н 14,18
$C_{10}H_{20}$. Вычислено %: С 85,63; Н 14,37

ВЫВОДЫ

1. Предложен препаративный метод получения 2-метилциклопентанона-1 дегидратацией гликоля, получаемого окислением 1-метилциклопентена-1 смесью перекиси водорода и муравьиной кислоты.

2. Показано, что для препаративного получения 2-метилциклогексанона-1 этот метод служить не может, поскольку в случае шестичленного цикла реакция дегидратации гликоля сопровождается побочными реакциями изомеризации.

3. Исходя из полученного по данному методу 2-метилциклопентанона-1, синтезирован 1-метил-2-н.бутилциклопентан, который разделен на цис- и транс-изомеры.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
и
Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
22.XI.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Ландсберг и Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 100 (1951).
2. Б. А. Казанский, А. В. Коперина, О. А. Земская, ЖОХ 20, 1212 (1950).
3. Н. Д. Зелинский, Е. С. Пржевальский, ЖРХО, 37, 628 (1905).
4. M. Rysselberge, Bull. Soc. chim. Belg. 35, 311 (1926).
5. R. Cornubert, Ch. Borrel, Bull. Soc. chim. (4), 47, 301 (1930).
6. G. A. Lutz, A. E. Bearse, J. E. Leonard, F. C. Croxton, J. Am. Chem. Soc. 70, 4139 (1948).
7. M. Tiffeneau, B. Tchoubar, C. r. 199, 1624 (1934).
8. Н. Д. Зелинский, Ю. А. Арбузов, ДАН 23, 793 (1939).
9. Я. И. Денисенко, А. Д. Фролова, Изв. АН СССР, ОХН, № 5, 361 (1944).
10. G. Chiurdoglu, Bull. Soc. chim. Belg., 43, 35 (1934); 44, 527 (1935); Bull. Acad. Roy. Belg., Classe Sciences (5) 17, 1404 (1932).
11. Org. Syntheses, 28, 35 (1948).
12. H. Adkins, A. K. Roebuck, J. Am. Chem. Soc. 70, 4041 (1948).
13. Я. И. Денисенко, А. Д. Набер, Изв. АН СССР, ОХН № 1, 35 (1945).
14. K. C. Edson, J. S. Powell, E. L. Fisher, Ind. Eng. Chem. 40, 1526 (1948).
15. Н. Д. Зелинский, Р. Я. Левина, Ber. 66, 477 (1933).
16. П. Ф. Гутт, Ber. 40, 2062 (1907); Н. А. Меншуткин, J. Chem. Soc. 89, 534 (1906); K. Auwers, R. Hinterseber, W. Trappmann, Ann. 410, 274 (1915).
17. G. Egloff, Physical Constants of Hydrocarbons, v. II, 326.
18. Н. Д. Зелинский, А. Горский, ЖРФХО 40, 1397 (1908); Ber. 41, 2630 (1908).
19. R. Horiuti, H. Otuki, O. Okuda, Chem. Abstr. 34, 1983 (1940).
20. G. Chiurdoglu, Bull. Soc. chim. Belg. 47, 244 (1938).
21. A. Skita, Ber. 56, 1016 (1923).
22. Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, А. Ф. Платэ, М. И. Розенгарт, О. Д. Стерлигов, ДАН 71, 477 (1950).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 4

Л. Я. МАРГОЛИС, Е. Г. ПЛЫШЕВСКАЯ

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПРОСТЕЙШИХ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ТЯЖЕЛЫМ КИСЛОРОДОМ

В последнее время в литературе появился ряд работ, посвященных механизму каталитического окисления углеводородов. Бутягин и Елович [1] установили связь между поверхностным и объемным окислениями пропилена на платине, нанесенной на сернокислый барий. Они показали, что существуют два механизма при окислительном процессе: 1) чисто поверхностный при отсутствии кислорода в газовой фазе и 2) поверхностно-объемный. Причем последовательность элементарных процессов следующая: активированная адсорбция кислорода, образование поверхностного соединения пропилена с кислородом контакта, образование более окисленного промежуточного соединения и затем четвертая стадия, которая может протекать путем окисления этого соединения, либо на поверхности до CO_2 и H_2O, либо после десорбции в объеме до CO_2 и H_2O. Никаких следов кислородосодержащих продуктов, альдегидов и кислот авторы не обнаружили. Шаля, Пионтковская и Поляков [2] в своей работе о механизме «мягкого» катализа утверждают, что все окислительные контакты могут давать продукты неполного окисления в условиях, благоприятных для образования и сохранения этих продуктов. Повышение давления и температуры способствуют вероятности зарождения гомогенной реакции на поверхности платины.

Однако в многочисленных исследованиях по окислению ряда углеводородов на платиновых контактах [3] были обнаружены в продуктах реакции только следы продуктов неполного окисления: процесс всегда протекал до конечных продуктов CO_2 и H_2O. Бутягин и Марголис [4], используя метод раздельного колориметрирования Ковальского, установили, что на катализаторах глубокого окисления (Pt, $MgCr_2O_4$) процесс окисления углеводородов протекает по поверхностно-объемному механизму, а на катализаторах мягкого окисления (V_2O_5, серебряный катализатор) имеет место поверхностная реакция.

Таким образом, основная роль в образовании продуктов неполного окисления одними авторами приписывается реакции, протекающей по поверхностному механизму, причем проводится резкая граница между катализаторами мягкого и глубокого окисления, другие же авторы объясняют образование продуктов неполного окисления наличием объемной стадии реакции. Применение меченых атомов O^{18} и C^{14} позволит с большей уверенностью разобраться в элементарных стадиях процесса окисления и установить роль их в образовании ценных кислородсодержащих продуктов. Настоящая работа посвящена выяснению роли кислорода контакта и газовой фазы в реакции окисления углеводорода на различных контактах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика работы. Окисление углеводородов проводилось в ранее описанной установке [5] в статических условиях при низких давлениях (до 2 мм рт. ст.). Чистые газы этилен и пропилен получены разложением спир-

тов на активной Al_2O_3 и очищены многократной перегонкой в вакууме. Кислород O^{16} получен разложением дважды перекристаллизованного перманганата калия. Тяжелый кислород O^{18} получен электролизом тяжелой кислородной воды H_2O^{18} с содержание O^{18} — 0,9%. Анализ продуктов реакции, содержащих O^{18}, производился масспектрометрически в виде CO_2. В качестве катализаторов были выбраны:

1) V_2O_5 (химически чистая). Удельная поверхность, определенная по сорбции метанола, 15 м²/г.

2) V_2O_4, полученная восстановлением V_2O_5. Структура V_2O_4 проверена рентгенографически. Параметр и решетки совпадают с данными справочников. Удельная поверхность 26 м²/г.

3) $MgCr_2O_4$ (хромит магния). Удельная поверхность 70 м²/г.

4) Платина, нанесенная на асбест (2% Pt).

Окисление этилена и пропилена. При изучении окисления смеси этилена с кислородом на хромите магния нами ранее было показано [6], что углеводород сорбируется на поверхности контакта, образуя прочное соединение с ним, которое может быть удалено с поверхности путем его дальнейшего окисления кислородом газовой фазы. Скорость окисления этилена кислородом контакта значительно меньше скорости окисления кислородом газовой фазы.

При анализе баланса реакции можно расчленить процесс окисления на хемосорбцию и поверхностную реакцию. На хромите магния (см. табл. 1)

Таблица 1

Баланс реакции окисления стехиометрической смеси этилена с кислородом на хромите магния при 350°*

№ опыта	Начальное давление стехиометрической смеси в мм рт. ст.	Количество этилена в %		
		израсходовано на окисление	сорбировано на поверхности	остаток
1	0,182	79,5	14,3	6,2
2	0,172	70,0	26,3	3,7
3	0,172	62,8	32,6	4,6
4	0,172	53,2	42,2	4,3
5	0,172	28,6	66,6	5,8
Впущен кислород 99 мм рт. ст.				
6	0,163	78,0	21,0	1,0

* Продолжительность реакции 60 мин.

по мере протекания реакции окисления стехиометрической смеси этилена с кислордом, доля окисленного этилена непрерывно падает и через 5 опытов составляет 28%, тогда как доля прочно сорбированного этилена на поверхности от опыта к опыту возрастает и достигает 66%. Поверхность контакта восстанавливается после обработки кислородом, но продукты реакции остаются неизменными и состоят из CO_2 и H_2O.

При анализе баланса реакции окисления стехиометрической смеси этилена с кислородом на пятиокиси ванадия (см. табл. 2) можно утверждать, что поверхность контакта резко меняется при проведении реакции окисления. Так, в первом опыте доля окисленного этилена составляет 90%, а в третьем только 9,5%. При этом доля сорбированного этилена возрастает

Таблица 2

Баланс реакции окисления стехиометрической смеси этилена с кислородом на V_2O_5 при 430°

№ опыта	Начальное давление стехиометрической смеси в мм рт. ст.	Количество этилена в %		
		израсходовано на окисление	сорбировано на поверхности	остаток
1	0,565	90,5	0,0	9,5
2	0,565	53,6	37,0	9,4
3	0,565	39,5	51,0	9,5
	Обработка кислородом			
4	0,560	67,0	25,0	8,0

до 51%. Обработка кислородом поверхности контакта очищает ее от каких-то соединений этилена с кислородом контакта. В табл. 3 приведены результаты окисления смеси $C_2H_4 + O_2$ на V_2O_5 при различной температуре. С повышением температуры от 360 до 430° доля поверхностного окисления C_2H_4 за счет кислорода контакта возрастает с 11 до 42%, т. е. увеличивается скорость реакции поверхностного окисления по сравнению со скоростью реакции окисления кислородом газовой фазы. В продуктах реакции, наряду с CO_2, всегда отмечалось большое количество CO. Специальными опытами установлено, что появление окиси углерода связано с разложением альдегидов в присутствии O_2 в статических условиях при низких давлениях и температурах 350—450° на окись углерода и водород или метан.

Таблица 3

Баланс реакции окисления смеси $C_2H_4 + 3O_2$ на V_2O_5 при различных температурах*

№ опыта	Начальное давление смеси в мм рт. ст.	Температура в °С	Количество израсходованного кислорода в %			Доля поверхностной реакции в %
			на окисление	на адсорбцию	на неиспользованный остаток	
69	0,554	360	79,4	18,1	2,5	11,4
70	0,540	402	67,6	19,5	12,3	22,4
71	0,540	430	53,7	37,0	9,3	42,3

* Продолжительность реакции 30 мин.

Поэтому по количеству CO можно было судить о количестве образовавшихся альдегидов, т. е. оценить долю реакции неполного окисления в суммарном окислительном процессе.

При анализе баланса реакции стадийного окисления этилена на покрытой кислородом поверхности V_2O_5 можно было установить долю реакции полного и неполного окисления, а также долю необратимой хемосорбции этилена. Величину сорбции углеводородов на V_2O_5 не удается измерить, так как при температурах 250—450° она протекает почти мгновенно и одновременно с ней наблюдается реакция поверхностного окисления кислородом контакта.

Таблица 4

Баланс стадийной реакции окисления этилена на V_2O_5 при различных температурах*

№ опыта	Начальное давление C_2H_4 в мм рт. ст.	Температура в °C	Количество израсходованного этилена в %				Отношение CO/CO_2
			на окисление в CO_2	на окисление в CO	на адсорбцию	остаток	
68	0,500	360	11,3	55,2	6,5	27,0	4,9
70	0,516	402	16,3	64,0	8,4	9,7	3,9
71	0,520	430	16,7	66,2	9,0	8,1	3,9

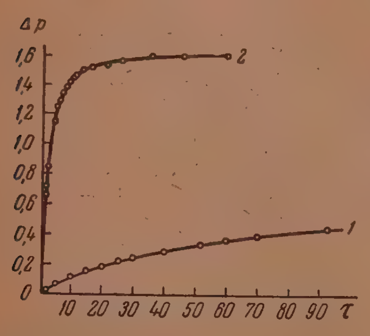
* Продолжительность реакции 90 мин.

Таблица 5

Баланс стадийной реакции окисления этилена на V_2O_5 при различных температурах и малых давлениях

№ опыта	Начальное давление C_2H_4 в мм рт. ст.	Температура в °C	Количество израсходованного этилена в %				Отношение CO/CO_2
			на окисление в CO_2	на окисление в CO	на адсорбцию	остаток	
68а	0,075	360	26,6	40,0	7,6	26,0	1,50
70а	0,080	402	31,5	48,7	9,0	8,7	1,54
71а	0,073	430	36,0	52,3	9,0	1,3	1,45

В табл. 4 и 5 приведены балансы реакции окисления C_2H_4 при различных начальных давлениях и температурах на V_2O_5. По мере увеличения температуры доля неиспользованного этилена уменьшается, но адсорбция этилена на V_2O_5 невелика и составляет 6—9%. При повышении температуры отношение CO/CO_2 уменьшается, т. е. скорость реакции полного сжигания возрастает. В табл. 5 приведены результаты окисления C_2H_4 на V_2O_5 при малых заполнениях поверхности углеводородом. При сравнении результатов окисления этилена при больших давлениях ясно видно, что отношение CO/CO_2 в продуктах реакции уменьшается, т. е. доля реакции полного сгорания возрастает. Следовательно, количество кислорода на поверхности или концентрация его в газовой фазе существенно влияет на направление реакции окисления. На фигуре приведены кинетические кривые окисления пропилена на V_2O_5 и V_2O_4. Скорость реакции окисления пропилена на V_2O_4 значительно больше скорости окисления его на V_2O_5.



Кинетические кривые окисления пропилена с кислородом при 400°: *1* — на V_2O_5; *2*—на V_2O_4;

В литературе многими исследователями отмечено [7], что наиболее активным контактом окисления углеводородов, на котором получается значительное количество ценных кислородсодержащих продуктов,

является V_2O_4. В ряде исследований [8] показано, что при переходе пятиокиси ванадия в низший окисел выход кислородсодержащих продуктов растет. Сравнивая степень участия кислорода контакта в реакции окисления углеводородов на различных контактах, можно оценить долю поверхностной стадии за счет кислорода контакта и долю реакции за счет кислорода газовой фазы в окислительном процессе.

Окисление этилена и пропилена тяжелым кислородом. Изучение окисления углеводородов с применением изотопа кислорода O^{18} проводилось по вышеописанной методике. Были проведены 2 серии опытов:

а) на катализаторе, не содержащем изотопа кислорода (O^{18}), окислялась стехиометрическая смесь этилена или пропилена тяжелым кислородом;

б) в катализатор вводился O^{18} и на нем провдилось окисление смеси углеводорода с кислородом O^{16}.

Таблица 6

Окисление C_2H_4 и C_3H_6 на различных контактах тяжелым кислородом

№ опыта	Катализатор	Исходные вещества	Температура в °C	Коэффициент обогащения $CO^{18}O^{16}/CO_2^{16}$
2	V_2O_5, содерж. O^{18}	$C_2H_4 + 3O_2^{16}$	430	1,38
5	V_2O_5, без O^{18}	$C_2H_4 + 3O_2^{18}$	450	1,80
6	V_2O_5, без O^{18}	$C_2H_4 + 3O_2^{18}$	—	1,84
21	V_2O_5, содерж. O^{18}	$C_3H_6 + 4,5\ O_2^{16}$	350	1,19
23	V_2O_5, без O^{18}	$C_3H_6 + 4,5\ O_2^{18}$	350	1,63
27	V_2O_5, без O^{18}	$C_3H_6 + 4,5\ O_2^{18}$	350	1,66
24	V_2O_4, содерж. O^{18}	$C_3H_6 + 4,5\ O_2^{18}$	350	1,81

В табл. 6 приведены результаты анализа продуктов реакции на масспектрометре. Определен коэфициент обогащения $CO^{16}O^{18}$ по сравнению с CO_2^{16}. Естественная углекислота CO_2^{16} принята за единицу измерения и по отношению к ней коэффициент обогащения исходного кислорода O^{18} равен 2,36.

Если бы реакция окисления протекала только за счет кислорода газовой фазы, то коэффициент обогащения CO_2 был бы равен единице, а при окислении стехиометрической смеси этилена или пропилена с кислородом на V_2O_5, содержащей O^{18}, коэффициент обогащения при 350° равен 1,19, а при 430° — 1,38. Следовательно, в окислении углеводорода участвует как кислород газовой фазы, так и кислород контакта. Степень участия кислорода контакта в процессе окисления можно установить при проведении противоположного опыта: окисления смеси углеводорода с тяжелым кислородом на контакте, не содержащем O^{18}. На пятиокиси ванадия при окислении этилена и пропилена степень участия кислорода контакта в реакции окисления $\sim$30%. На V_2O_4 доля поверхностной реакции значительно возрастает. В табл. 7 приведены данные по окислению различных смесей пропилена с кислородом на V_2O_4, содержащий O^{18}. При окислении сорбированного на контакте пропилена (в газовой фазе только кислород O^{16}), скорость поверхностной реакции невелика. По мере уменьшения концентрации кислорода в газовой фазе коэффициент обогащения возрастает, т. е. увеличивается скорость поверхностной реакции по сравнению с реакцией за счет кислорода из газовой фазы.

При уменьшении концентрации кислорода в газовой фазе в продуктах реакции появляется значительное количество CO, которая служит мерой реакции неполного окисления. Окись углерода смешивалась с O_2^{16} и окислялась на платиновой проволоке до углекислого газа, коэффициент обогащения которого измерялся масспектрометрически. Коэффициент

Таблица 7

Окисление C_6H_6 на V_2O_4, содержащего O^{18}, различным количеством кислорода

№ опыта	Катализатор	Исходный состав смеси $C_3H_6 : O_2$	Температура в °C	Коэффициент обогащения $CO^{18}O^{16}/CO_2^{16}$	Примечание
26	V_2O_4, содерж. O^{18}	В газовой фазе только кислород	350	1,26	C_3H_6 сорбирован на поверхности контакта
24	V_2O_4, содерж. O^{18}	1 : 4,5	350	1,81	
27	V_2O_4, содерж. O^{18}	1 : 1	350	2,18	В продуктах реакции CO. Коэффициент обогащения CO 2,36

обогащения, полученного таким образом углекислого газа $CO^{18}O^{16}/CO_2^{16}$, достигает величины 2,35, т. е. образование окиси углерода, а следовательно, альдегидов, протекает за счет кислорода контакта. Иначе говоря, ценные кислородсодержащие продукты неполного окисления углеводородов можно получить на таких контактах, на которых скорость поверхностной реакции значительно больше скорости окисления кислородом из газовой фазы. В табл. 8 приведены коэффициенты обогащения продуктов

Таблица 8

Окисление C_3H_6 тяжелым кислородом на различных контактах, не содержащих O^{18}

№ по пор.	Катализатор	Исходные вещества	Температура в °C	Коэффициент обогащения $CO^{18}O^{16}/CO_2$	Доля поверхностн. реакции в %
1	V_2O_4	$C_3H_6 + 4{,}45\ O_2^{18}$	350	1,29	42,5
2	V_2O_5	$C_3H_6 + 4{,}5\ O_2^{18}$	350	1,66	29,6
3	$MgCr_2O_4$	$C_3H_6 + 4{,}5\ O_2^{18}$	350	1,77	25,0
4	Платина на асбесте	$C_3H_6 + 4{,}5\ O_2^{18}$	280	2,36	0,0

реакции окисления пропилена тяжелым кислородом на различных контактах. Степень участия кислорода контактов в реакции окисления различна. Так, на V_2O_4 доля поверхностной реакции составляет 42%, на V_2O_5—30%, а на платине при температуре 280° окисление протекает только в объеме. Следовательно, как отмечалось нами в более ранних работах [4], можно провести грань между катализаторами глубокого и мягкого окисления. Образование продуктов неполного окисления связано с реакцией, протекающей по поверхностному механизму.

Катализаторы, на которых скорость поверхностного окисления велика, повидимому, являются наиболее активными контактами мягкого окисления (V_2O_4).

Уменьшение концентраций кислорода в газовой фазе увеличивает долю реакции поверхностного окисления за счет кислорода контакта и способствует увеличению выхода ценных кислородсодержащих продуктов. Конечно, макрокинетические факторы (тепло, диффузия) и неблагоприятные соотношения скоростей окисления углеводородов и их кислородсодержащих производных сильно влияют на выход альдегидов и кислот на различных катализаторах мягкого окисления.

В работе участвовала дипломантка Т. В. Быкова. В заключение приношу благодарность С. З. Рогинскому за ценные советы и неизменный интерес к работе.

ВЫВОДЫ

1. Изучено окисление этилена и пропилена на различных контактах (V_2O_5, V_2O_4, $MgCr_2O_4$).

2. При окислении этилена и пропилена тяжелым кислородом на окислительных контактах показана различная степень участия в процессе кислорода катализатора.

3. Установлена связь между образованием продуктов неполного окисления углеводородов (альдегид) и участием в реакции окисления кислорода контакта.

4. Применение масспектрометрической методики анализа продуктов реакции каталитического окисления углеводородов позволило выяснить различие в механизме окисления на различных катализаторах.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
15.X.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Ю. Бутягин и С. Ю. Елович, ДАН 75, 711 (1950).
2. В. В. Шаля, М. А. Пионтковская и М. В. Поляков, ДАН 74, 1113 (1950).
3. Л. Ф. Марек и Д. А. Ган, Каталитическое окисление органических соединений, ОНТИ, 1936.
4. П. Ю. Бутягин и Л. Я. Марголис, ДАН 66, 405 (1949).
5. Л. Я. Марголис и Е. Г. Плышевская, Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 415 (1952).
6. Л. Я. Марголис и О. М. Тодес, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 52 (1952).
7. G. Parks a. K. Yula, Ind. Eng. Chem. 33, 892, (1941); Н. Н. Ворожцов и Д. А. Гуревич, ЖОХ 18, 3 (1945).
8. L. Sensman a. K. Nelson, Ind. Eng. Chem. 15, 523 (1923); A. Pongratz, K. Scholtis, Ber. 76, 1179 (1943); W. Schreiber, Kröger Gränzflächen Katalyse, Leipzig, стр. 281, 1933; J. Weiss, Down, Burn, Ind. Eng. Chem. 15, 965 (1923).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 4

Я. Т. ЭЙДУС и Н. И. ЕРШОВ

О КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ГИДРОКОНДЕНСАЦИИ ОКИСИ УГЛЕРОДА С ОЛЕФИНАМИ

СООБЩЕНИЕ 10. ОТНОШЕНИЕ ЦИКЛОГЕКСЕНА К ГИДРОКОНДЕНСАЦИОННОМУ КАТАЛИЗУ

Реакция каталитической гидроконденсации окиси углерода с олефинами до настоящего времени проводилась только с α-олефинами жирного ряда [1,2], этиленом и его ближайшими гомологами: пропиленом, бутиленом и изобутиленом, которые легко вступают в эту реакцию. Необходимо было выяснить, как относятся к реакции гидроконденсации с окисью углерода симметрично-двузамещенные этиленовые углеводороды, как, например, бутен-2. Для решения этого вопроса нужно было выбрать такой олефин, который не мог бы в условиях реакции изомеризоваться в α-олефин. Подобная изомеризация с перемещением двойной связи к концу молекулы наблюдалась в условиях реакции оксосинтеза, т. е. реакции получения спиртов из олефинов, H_2 и CO под давлением, для триметилэтилена, тетраметилэтилена и 2,4-диметилпентена-2, о чем можно было судить по характеру продуктов этой реакции [3]. Мы выбрали циклогексен, так как уже самое его строение исключает возможность подобной изомеризации. Из циклогексена α-олефин может получиться только при размыкании устойчивого шестичленного цикла, что мало вероятно в сравнительно мягких условиях реакции гидроконденсации (температура 190°, давление атмосферное).

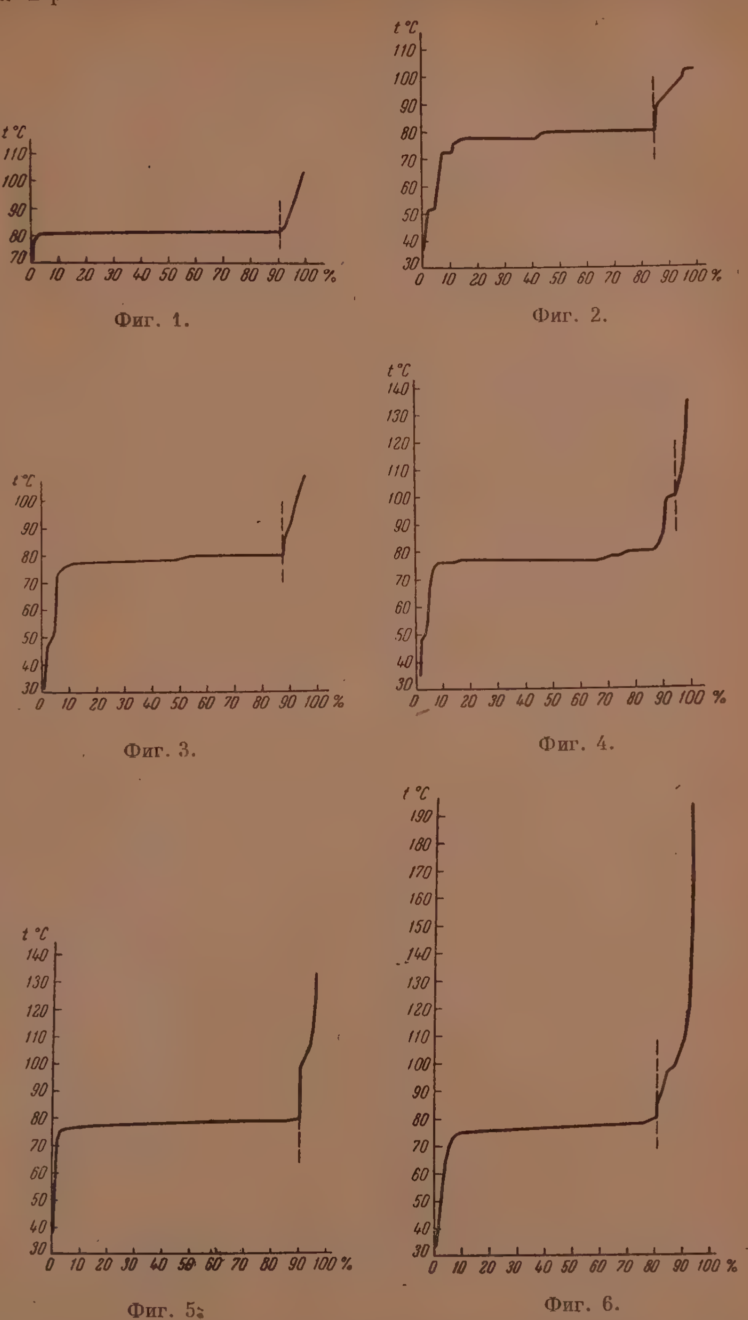
В настоящей работе изложены результаты, полученные при исследовании отношения циклогексена к реакции каталитической гидроконденсации с окисью углерода. Известно, что циклогексен вступает в реакцию оксосинтеза и родственных ей превращений [4]. Присоединяя CO и H_2, CO и H_2O, CO и C_2H_5OH и, наконец, CO и NH_3, этот циклоолефин превращается соответственно в гексагидробензиловый спирт [3], гексагидробензойную кислоту, этилгексагидробензоат и гексагидробензамид [5].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аппаратура и порядок проведения опытов оставались такими же, как в предыдущих работах [1, 2]. Исходный циклогексен получался с выходом ~80% дегидратацией циклогексанола (т. кип. 158—161° при 750 мм; d_4^{20} 0,9477) в присутствии концентрированной серной кислоты по видоизмененному, согласно Колеману и Джонстону [6], методу Сандерана [7]. В опытах 218, 219 и 221 (табл. 1 и 2) применялся полученный таким образом циклогексен, который кипел в пределах 82—84° при 763 мм и имел d_D^{20} 0,8106; n_D^{20} 1,4468. Во всех остальных опытах применялся циклогексен, отогнанный на колонке в 40 теоретических тарелок в одной температурной точке 82,0° при 750 мм и имевший d_4^{20} 0,8104; n_D^{20} 1,4470; найдено *MR* 27,04; вычислено для C_6H_{10} F 27,19. Литературные данные: т. кип. 83,19° при 760 мм; d_4^{20} 0,8107; n_D^{20} 1,4467 [8].

Циклогексен поступал в контактную стеклянную трубку (диаметром 10 мм) из автоматической бюретки. Все опыты проводились при атмосферном давлении и температуре 190°. Полученные жидкие катализаты, описанные ниже, сушились над без-

водным сульфатом меди, и основная их часть разгонялась на колонке с насадкой из металлических одновитковых спиралей в 40 теоретических тарелок. Остатки от этих разгонок перегонялись из колбочки с елочным дифлегматором (Фаворского).



Фиг. 1. Фиг. 2. Фиг. 3. Фиг. 4. Фиг. 5. Фиг. 6.

На фиг. 1—6 приведены кривые разгонки катализатов, причем влево от вертикальной пунктирной линии приводятся кривые разгонки на колонке, а вправо от нее — кривые разгонки остатков из колбочки Фаворского.

Опыты с циклогексеном без газа-носителя

Прежде чем исследовать отношение циклогексена к реакции гидроконденсации с окисью углерода, т. е. проводить опыты с тройной смесью C_6H_{10}—H_2—CO, мы изучили поведение одного циклогексена, а также двойной смеси C_6H_{10}—H_2 в аналогичных условиях. Результаты, полученные в опыте с одним циклогексеном, показаны в табл. 1 и 2 (опыт 218).

Таблица 1

№ опыта	Контакт	Длительность опыта в час.	Пропущено циклогексена		Объем исходного газа в л	Объемная скорость в л/л.час			Получено жидкого катализата		Объем конечного газа в л	Контракция газа в %
			в мл	в г-мол.		циклогексена	исходного газа	(C_6H_{10} + газ)	в мл	в % от исходного C_6H_{10}		
218	46	14	111,5	1,09	0,0	0,18	—	39	109,4	98,2	—	—
219	47	16	137,8	1,35	47,0	0,25	84	138	132,0	95,8	28,7	39,0
220	48	10	115,0	1,13	33,5	0,33	95	157	112,0	97,4	17,7	47,2
221	49	20	140,5	1,39	50,2	0,20	74	120	138,2	98,4	28,25	44,0
222	48	23	230,7	2,20	66,0	0,28	82	142	229,0	99,3	34,0	48,5
223	50	27	112,4	1,07	42,9	0,12	45	71	119,6	106,5	19,7	54,1

Таблица 2

№ опыта	Состав исходного газа в объемн. %			Состав исходной парогазовой фазы в объемн. %				Состав конечного газа в объемн. %				
	H_2	CO	C_2H_4	C_6H_{10}	H_2	CO	C_2H_4	H_2	CO	CO_2	C_nH_{2n+2}	C_nH_{2n}
218	—	—	—	100	—	—	—	—	—	—	—	—
219	100	—	—	40	60	—	—	95,0	—	—	5,0	—
220	100	—	—	43,5	56,5	—	—	Не определялся				
221	88,6	11,4	—	38,3	54,7	7,0	—	75,1	—	0,9	24,0	—
222	89,4	10,6	—	42,7	51,2	6,1	—	98,8	—	—	1,2	—
223	63,9	7,0	29,1	35,8	41,0	4,5	18,7	47,7	0,2	0,5	51,3	0,3

Над свежеприготовленным контактом 46 (вес 15,5 г, длина слоя 44 см) в течение 14 час. пропускался циклогексен с объемной скоростью 0,18 л/л. час. Из 111,5 мл пропущенного углеводорода было получено 109,4 мл (98,2%) жидкого катализата, имевшего константы d_4^{20} 0,8106; n_D^{20} 1,4470, не отличавшиеся от констант исходного циклогексена (см. выше). Однако разгонка 94 мл катализата на колонке показала, что не весь исходный углеводород получен обратно в неизмененном виде. Было отогнано 91,3% (по объему) катализата в пределах 71,5—82° (фиг. 1). Остаток отгонялся в пределах 84—102° из колбочки Фаворского. В табл. 3 приведены фракции, отобранные при разгонке катализата опыта 218, их объемный процент по отношению к разгоняемому катализату, удельные веса и показатели лучепреломления. (Промежуточные фракции, составлявшие меньше 0,2% от исходного катализата, в таблицах не приводятся.)

Опыты с циклогексеном в токе водорода

С циклогексеном, пропускавшимся в токе водорода были проведены два параллельных опыта (219 и 220, табл. 1 и 2) на свежеприготовленных контактах 47 и 48 (каждый весом 15 г и длиной слоя 45 см). Из двух приводимых ниже значений величин первое относится к опыту 219, второе — к опыту 220. Циклогексен пропускался в течение 16 и 10 час. с объемной скоростью 0,25 и 0,33 л/л. час. Объемная скорость водорода была 84 и 95 л/л. час. Объемное отношение C_6H_{10}: H_2 в парогазовой фазе 1 : 1,5 и 1 : 1,3. Контракция водорода составляла 39,0 и 47,2%. Из 137,8 и 115,0 мл пропущенного циклогексена было получено жидкого катализата 132 мл (95,8%) и 112 мл (97,4%).

Таблица 3

($p = 759$ мм; опыт 218)

№ фракции	Пределы кипения в °C	Количество в объемн. % от исходного катализата	d_4^{20}	n_D^{20}
I	71,5—80,5	4,8	—	1,4488
II	80,5—81,5	12,0	0,8114	1,4480
III	81,5—82	74,5	0,8101	1,4465
IV	84—98	6,5	0,8098	1,4470
V	98—102	0,9	0,8110	1,4478
Остаток	—	0,9	—	—
Исходный катализат	71,5—102	—	0,8106	1,4470

Катализаты после сушки имели: d_4^{20} 0,7832; n_D^{20} 1,4340 и d_4^{20} 0,7838; n_D^{20} 1,4320. Высушенные катализаты в количестве 105 и 95 мл были разогнаны на колонке; отогнано 88,5 и 87,6% (по объему) катализата в пределах 38—80° и 32,5—80° (фиг. 2 и 3). Остатки отогнаны в пределах 80—102° и 80—108° из колбочки Фаворского.

Таблица 4

($p = 744$ мм; опыт 219)

№ фракции	Пределы кипения в °C	Количество в объемн. % от исходного катализата	d_4^{20}	n_D^{20}
I	38—56	5,2	0,7199	1,3992
II	62—72	5,4	0,7831	1,4330
III	75—77	34,2	0,7988	1,4394
IV	78—79,5	13,8	0,7876	1,4296
V	79,5—80	29,9	0,7808	1,4243
VI	80—98	9,0	0,7784	1,4255
VII	99—102	4,4	0,7821	1,4285
Остаток	—	0,3	—	—
Исходный катализат	38—102	—	0,7832	1,4320

Таблица 5

($p = 750$ мм; опыт 220)

№ фракции	Пределы кипения в °C	Количество в объемн. % от исходного катализата	d_4^{20}	n_D^{20}
I	32,5—56	4,7	0,7083	1,3960
II	73—77,5	8,1	0,7855	1,4340
III	77,5—78	34,6	0,7915	1,4354
VI	79—80	40,2	0,7852	1,4300
V	86—108	7,4	0,7905	1,4370
Остаток	—	0,5	—	—
Исходный катализат	32,5—108	—	0,7838	1,4320

В табл. 4 и 5 приведены отобранные фракции, их количество в объемных процентах и константы d_4^{20} и n_D^{20}.

Опыты с циклогексеном в токе газовой смеси водорода и окиси углерода

С циклогексеном, пропускавшимся в токе газовой смеси водорода и окиси углерода, были проведены также два параллельных опыта (221 и 222, табл. 1 и 2), причем опыт 221 проводился со свежеприготовленным контактом 49 (вес 15,5 г, длина слоя 43 см), в то время как опыт 222 проводился с контактом 48 после проведения на нем опыта 220). Из двух приведенных ниже значений величин первое относится к опыту 221, второе — к опыту 222. Циклогексен пропускался в течение 20 и 23 час. с объемной скоростью 0,20 и 0,28 л/л. час. Объемная скорость газовой смеси (11,4 CO : 88.6 H_2 и 10,6 CO : 89,4 H_2) 74 и 82 л/л. час. Состав парогазовой фазы был C_6H_{10} 38,3%, CO 7%, H_2 54,7% и соответственно C_6H_{10} 42,7%, CO 6,1%, H_2 51,2%. Общая объемная скорость (парогазовой фазы) 120 и 142 л/л. час. Контракция газовой смеси H_2—CO составляла 44 и 48,5%. Состав конечного газа: CO_2 0,9%, H_2 75,1%, CO 0,0%, C_nH_{2n+2} 24,0% ($C_2H_6 : CH_4 = 1:10$, согласно анализу на аппарате Подбильняка) и соответственно CO_2 0,0%, H_2 98,8%, CO 0,0%, C_nH_{2n+2} 1,2%. Из 140,5 и 230,7 мл пропущенного циклогексена было получено 138,2 мл (98,4%) и 229,0 мл (99,3%) жидкого катализата с константами (после сушки): d_4^{20} 0,7972; n_D^{20} 1,4413 и d_4^{20} 0,8007; n_D^{20} 1,4440. Высушенные катализаты в количестве 110 и 202 мл были разогнаны на колонке; отогнано 89,6 и 93,0% (по объему) катализата в пределах 35—100° и 38—81° (фиг. 4 и 5). Остатки отгонялись из колбочки Фаворского в пределах 102—152° и 100—133°. В табл. 6 и 7 приведены отобранные фракции, их объемный процент и константы.

Опыты с циклогексеном в токе газовой смеси водорода, окиси углерода и этилена

Представляло интерес исследование добавки этилена к тройной смеси C_6H_{10}—H_2—CO. Циклогексен пропускался в токе газовой смеси H_2—CO—C_2H_4 (опыт 223, табл. 1 и 2) над свежевосстановленным контактом 50 (вес 18 г, длина слоя 45 см) в течение 27 час. со скоростью 0,12 л/л·час. Объемная скорость газовой смеси (7 CO : 63,9 H_2 : :29,1 C_2H_4) составляла 45 л/л·час., ее контракция — 54,1%. Состав парогазовой фазы: C_6H_{10} 35,8%, H_2 41,0%, CO 4,5%, C_2H_4 18,7%, ее объемная скорость 71 л/л·час. Состав конечного газа H_2 47,7%, CO 0,2%, CO_2 0,5% C_nH_{2n} 0,3%, C_nH_{2n+2} (главным образом C_2H_6) 51,3%. Из 112,4 мл пропущенного циклогексена получено 119,6 (106,5%) жидкого катализата, имевшего после сушки: d_4^{20} 0,8003; n_D^{20} 1,4422. Высушенный катализат в количестве 100 мл был разогнан на колонке. Отогнано 80,8 % (по объему) катализата в пределах 34,0—81,0° (фиг. 6). Остаток перегнан из колбочки Фаворского на 25 мл в пределах 84—150°, а новый остаток — из колбочки Вюрца на 5 мл. В табл. 8 приведены отобранные фракции, их количества в объемных процентах и константы.

Таблица 6

($p = 753$; опыт 221)

№ фракции	Пределы кипения в °С	Количество в объемн. % от исходного катализата	d_4^{20}	n_D^{20}
I	35—72	5,5	0,7363	1,4011
II	73—76	8,6	0,8090	1,4514
III	77—78	52,8	0,8105	1,4504
IV	78—80	14,6	0,8137	1,4314
V	82—99	4,5	0,7756	1,4255
VI	99—100	3,6	0,7790	1,4330
VII	102—110	2,3	0,8170	1,4458
VIII	110—133	2,2	0,8028	1,4464
IX	133—152	0,4	—	—
Исходный катализат	35—152	—	0,7972	1,4413

Исследование продуктов реакций

Из табл. 1—8 и фиг. 1—6 видно, что жидкие катализаты, полученные во всех опытах, состоят из трех частей: 1) вышекипящей части, 2) средней части, представленной на кривых разгонок в виде плато, и 3) нижекипящей части.

1. **Вышекипящая часть катализатов.** Наличие фракций IV и V (табл. 3) показывает, что в условиях опыта 218 образуются продукты, кипящие при более высокой темпера-

туре, чем исходный циклогексен. Они составляют 7,4% всего катализата и имеют верхний предел температуры кипения 102°. В опытах 219—223 продукты, кипящие выше исходного циклогексена, составляют 7—14% катализата. В опытах 219 и 220 с водородом в качестве газа-носителя конец кипения катализатов 102—108°. При добавлении окиси углерода (опыты 221 и 222) конец интервала кипения повышается до 133—152°, а добавление еще этилена к исходной смеси повышает его до 195°. Наибольший интерес представляли для исследования вышекипящие продукты, полученные из циклогексена, CO и H_2.

Фракции V—IX табл. 6 и фракция VI табл. 7 были соединены вместе. Часть этой смеси в количестве 14 мл с интервалом кипения 95—145° и n_D^{20} 1,4390 была подвергнута дегидрогенизационному катализу, по Зелинскому, путем двухкратного пропускания с объемной скоростью 0,12 л/л. час. в токе водорода при 306—308° над катализатором Pt-уголь, приготовленным по Зелинскому [9]. Полученный дегидрогенизат имел n_D^{20} 1,4862, что указывало на большое содержание ароматических углеводородов. Другая часть этой смеси в количестве 10 мл гидрировалась путем двухкратного пропускания над тем же катализатором в токе водорода при 162—165°. Полученный катализат имел n_D^{20} 1,4239, близкий к n_D^{20} 1,4230, который имеет метилциклогексан [8]. Гидрогенизат в количестве 5 мл был в свою очередь дегидрирован над тем же катализатором при 307° в слабом токе водорода. Дегидрогенизат имел n_D^{20} 1,4900, т. е. отличался сильно ароматическим характером. Оба дегидрогенизата (n_D^{20} 1,4862 и 1,4900) были слиты вместе и 16,5 мл смеси разогнаны ($p = 754$ мм) из колбочки Фаворского на три фракции:

Фр. I, т. кип. 95—105°; 4,4 мл; d_4^{20} 0,8458; n_D^{20} 1,4825

Фр. II, т. кип. 105—118°; 10,2 мл; d_4^{20} 0,8516; n_D^{20} 1,4872

Фр. III, остаток 1,7 мл; d_4^{20} 0,8542; n_D^{20} 1,4882

Фракции I и II давали положительную реакцию на толуол при их испытании по методу Эйдуса и Федичкиной [10]. Фракция II была в свою очередь разогнана. Отобрана толуольная фракция с т. кип. 108—112°. Часть ее в количестве 2,5 г была окислена перманганатом по Ульману [11]; получена чистая бензойная кислота с выходом более 45%, с т. пл. 121,6°. Смешанная проба с чистым препаратом бензойной кислоты не дала понижения температуры плавления.

Таким образом, доказано, что основная масса вышекипящих фракций катализата, полученного из тройной смеси циклогексена, водорода и окиси углерода, представляет собой углеводороды с метилированными шестичленными циклами. Это указывает на то, что в условиях опытов 221 и 222 происходит в значительной степени метилирование циклогексена. Фракция III (остаток) в количестве 0,5 мл подвергалась окислению по Норрису и Ваала [12]. В продуктах реакции была доказана лишь фталевая кислота положительной реакцией с резорцином (зеленая флуоресценция) [13]. Изофталевая и терефталевая кислоты не найдены.

Таким образом, показано, что при гидроконденсации циклогексена с CO образуются двуметильные замещенные в положении 1,2 по схеме:

$$\text{C}_6\text{H}_{10} \xrightarrow{CH_2} \text{C}_6\text{H}_9\text{CH}_3 \xrightarrow{CH_2} \text{C}_6\text{H}_8(\text{CH}_3)_2\ (1,2)$$

Образования 1,3- и 1,4-диметилзамещенных, повидимому, не происходит. Это объясняется тем, что метиленовый радикал, образующийся восстановлением CO, присоединяется к атому углерода при двойной связи.

2. **Средняя часть катализатов.** Средняя часть конденсатов, представленная на кривых разгонок в виде плато, содержала во всех опытах не только исходный циклогексен, но и циклогексан и бензол. Наиболее подробно была исследована средняя часть конденсата, полученного из тройной смеси циклогексена, CO и H_2, а именно, фракции I—V табл. 7. Было показано, что эти фракции состоят из углеводородов с шестичленным циклом, что видно из следующих опытов. 10 мл смеси фракций II и III (табл. 7) дважды пропускались в токе водорода при 160—165° над катализатором Pt-уголь. Высушенный над безводным сульфатом меди гидрогенизат представлял собой чистый циклогексан (n_D^{20} 1,4260). Литературные данные для циклогексана: т. кип. 80,8°; d_4^{20} 0,77867; n_D^{20} 1,4262 [8].

Гидрогенизат в количестве 8 мл далее подвергался дегидрогенизационному катализу двухкратным пропусканием над тем же катализатором при 306° в слабом токе

водорода. Полученный дегидрогенизат имел n_D^{20} 1,4918. Чистый циклогексан, пропущенный в количестве 3 мл над свежим катализатором для определения его активности, давал дегидрогенизат с n_D^{20} 1,4930. Аналогичным образом 10 мл смеси фракций IV и V табл. 7 были прогидрированы в тех же условиях. Гидрогенизат перегонялся в пределах 80—81° и имел n_D^{20} 1,4260, т. е. представлял собой чистый циклогексан.

Смесь фракций II, III, IV и V табл. 7 содержала значительное количество бензола. Качественно бензол был определен по методу Эйдуса и Федичкиной [10]. Для этого 10 мл указанной смеси предварительно обрабатывались метанольным раствором уксусно кислой ртути с целью связать циклогексен (который мешает определению бензола) в виде его соединения с ртутной солью [14], а не вошедший в реакцию остаток отгонялся в вакууме. Дестиллат, содержавший в основном бензол и циклогексан (после неполного нитрования), дал положительную реакцию на бензол с порошкообразным KOH (под петролейным эфиром) — желтое окрашивание щелочи [10].

Та же смесь фракций II, III, IV и V табл. 7, имевшая n_D^{20} 1,4458, содержала по объему 33,2% циклогексана, не поглощавшегося смесью серной кислоты и фосфорного ангидрида, и 54,3% циклогексена (по бромному числу 107, определенному по Кауфману). По разности количество бензола составляло 12,5%. Искусственно составленная смесь такого же состава имела n_D^{20} 1,4456, бромное число 98 и поглощалась смесью серной кислоты с фосфорным ангидридом на 70% по объему.

Ввиду того что условия всех наших опытов 218—223 благоприятны для гидрогенизации и неблагоприятны для дегидрогенизации, остается принять, что в этих условиях бензол образуется в результате протекания необратимого катализа [15, 16] по уравнению:

$$3C_6H_{10} \rightarrow C_6H_6 + 2C_6H_{12}.$$

Сравнивая соотношение бензола и циклогексана в смеси фракций II, III, IV и V табл. 7 с этим отношением в уравнении, следует считать, что некоторая часть циклогексена непосредственно гидрируется в циклогексан водородом, содержащимся в исходной газовой смеси.

Наличием бензола объясняется и то кажущееся несоответствие, которое наблюдается между температурой кипения, с одной стороны, и d_4^{20} и n_D^{20}—с другой, в средних фракциях катализатов. Действительно, фракция I (табл. 3) имеет n_D^{20} несколько больший, чем исходный циклогексен, фракция II имеет температуру кипения несколько более низкую, а d_4^{20} и n_D^{20} несколько более высокие, чем циклогексен.

В табл. 4 и 5 фракции III кипят ниже, чем циклогексен и циклогексан, а константы d_4^{20} и n_D^{20} имеют значения, лежащие между значениями этих констант для указанных двух углеводородов. То же можно сказать о фракции II табл. 5. Кроме того, фракции III имеют гораздо более высокие значения d_4^{20} и n_D^{20}, чем следующие фракции IV. В табл. 6 и 7 фракции II и III также имеют n_D^{20} более высокий, чем фракции IV. В табл. 8 фракции III, IV и V имеют d_4^{20} и n_D^{20}, возрастающие с понижением температуры кипения фракции.

Все эти соотношения, как уже указано, объясняются присутствием бензола. Как еще было найдено в 1913 г. Зелинским и Александровым [17], бензол (т. кип. 80,09° [8]) и циклогексан (т. кип. 80,8° [8]) образуют азеотропную смесь, кипящую ниже, чем ее компоненты. Данные, характеризующие эту смесь, следующие: т. кип. 77,5° [18], весовое содержание бензола 55%.

Кроме того, бензол образует также азеотропную смесь с циклогексеном, которая кипит при 79,45° и содержит 64,5 вес.% бензола, по одним данным [19], и т. кип. 79,8° с содержанием 85% бензола — по другим данным [18]. Таким образом, азеотропная смесь бензола и циклогексана, кипящая ниже, чем ее компоненты, должна обладать бо́льшими значениями констант d_4^{20} и n_D^{20}, чем циклогексен. Согласно Павлову [20], смесь указанного состава имеет d_4^{20} 0,82504 и n_D^{20} 1,46155. Бензол при разгонке естественно попадает в более низкокипящие фракции, которые поэтому должны отличаться бо́льшими значениями d_4^{20} и n_D^{20}.

В опыте 218 с одним циклогексеном средняя часть конденсата кипела в интервале 80,5—82° и составляла по объему 86,5% катализата. В опытах 219—223 средняя часть катализата кипела в пределах 77—81° и содержала циклогексен, циклогексан и бензол.

Нижекипящая часть катализатов. Фракция I, табл. 3, с интервалом кипения 71—80,5° составляла 4,8% катализата, причем, как видно из фиг. 1, часть катализата, кипящая ниже 77,5°, составляет меньше 0,5% и начинает кипеть при 71,5°. Фракции I табл. 4 и 5 с интервалом кипения 38—56° и 32,5—56° составляли соответственно 5,2 и 4,7%. Из катализата опыта 219 (табл. 4) отобрана промежуточная фракция II с интервалом кипения 62—72°, составляющая 5,4%. Фракции I, табл. 6 и 7, с интервалами кипения 35—72° и 38—56°, составляли 5,5 и 4,5%. В табл. 8 фракция I, 34—55°, составляла 3%, фракция II, 66—75°—6,5%.

Таблица 7

($p = 757$; опыт 222)

№ фракции	Пределы кипения в °C	Количество в объемн. % от исходного катализата	d_4^{20}	n_D^{20}
I	38—56	1,5	0,7101	1,3970
II	72—75	4,8	0,7995	1,4464
III	76—78	31,5	0,8076	1,4485
IV	78,5—80	48,0	0,8036	1,4438
V	80—81	8,2	0,7955	1,4370
VI	100—133	5,0	0,8272	1,4392
Остаток	—	0,4	—	—
Исходный катализат .	38—133	—	0,8007	1,4440

Таблица 8

($p = 734$; опыт 223)

№ фракции	Пределы кипения в °C	Количество в объемн. % от исходного катализата	d_4^{20}	n_D^{20}
I	34—55	3,0	0,7024	—
II	66—75	6,5	0,7817	1,4380
III	76—76,5	17,3	0,8176	1,4554
IV	76,5—79	49,0	0,8079	1,4472
V	79,5—81	5,0	0,7945	1,4362
VII	84—95	3,0	0,7873	1,4338
VIII	98—150	10,0	0,7878	1,4333
	150—195	0,8	0,8064	1,4458
Исходный катализат .	34—195	—	0,8003	1,4422

Таким образом, в опытах 219—223 получались низкокипящие фракции с началом кипения 32,5—38,0°. Наименьшее количество таких продуктов разложения было получено в опыте 222, проводившемся не со свежевосстановленным, а с длительно работавшим до этого катализатором. Эти фракции не были ближе исследованы, но по их константам и интервалу температуры кипения видно, что они содержат в основном алифатические углеводороды. Обращают на себя внимание небольшие площадки на кривой разгонки фиг. 2 при температурах 49—50° и 72°, а также задержки при температурах 49—50° на кривых разгонок фиг. 3. и 4. Этим температурам соответствуют циклопентан (т. кип. 49,2° [8]) и метилциклопентан (т. кип. 71,85° [8]).

Из-за малых количеств этих промежуточных фракций мы не могли провести работу по идентификации этих углеводородов, которые могли образоваться путем изомеризации со сжатием шестичленного цикла в пятичленный и дальнейшего деметилирования. Образование этих углеводородов весьма вероятно. До последнего времени подобного рода изомеризацию наблюдали на различных катализаторах при значительно более высоких температурах, чем 190° (над V_2O_3—Al_2O_3 при 400—500° [21], Al_2O_3, TiO_2, BeO, силикагеле при 400—450° [22], Al_2O_3—Fe_2O_3 при 300° [23], над глиной при 260° [24], над SiO_2—Al_2O_3—ThO_2 [25]). Однако недавно было отмечено образование циклопентана путем изомеризации циклогексана в метилциклопентан с последующим деметилированием при 200° (над Co-катализатором синтеза бензина [26]).

ВЫВОДЫ

1. Исследовалось отношение циклогексена к реакции каталитической гидроконденсации окиси углерода с олефинами.

2. Найдено, что в условиях этого процесса имеют место реакции «необратимого» катализа с образованием бензола и циклогексана, гидрирования в циклогексан и метилирования с образованием монометил- и 1,2-диметилзамещенных циклогексена.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
22.IX.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Т. Эйдус, Н. Д. Зелинский, К. В. Пузицкий, Н. И. Ершов, М. И. Батуев, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 110, 3, 326 (1949); № 1, 99, (1950); № 4, 377 (1950); № 6, 647 (1950); № 6, 722 (1951); ДАН 60, 235, 599 (1948).
2. Я. Т. Эйдус, К. В. Пузицкий, ДАН 54, 35 (1946).
3. A. Willemart, Bull. Soc. Chim. 152 (1947).
4. Я. Т. Эйдус, Усп. хим. 18, 32 (1950).
5. G. Dupont, P. Piganiol, J. Vialle, Bull. Soc. Chim., 529 (1948).
6. Синтезы органических препаратов, Сб. 1, перев. А. Ф. Платэ, под ред. акад. Б. А. Казанского, ИЛ, М., 1949, стр. 509.
7. J. B. Senderens, C. r. 154, 1169 (1912); Ann. Chim. (9) 18, 140 (1912).
8. M. P. Doss, Physical Constants of the Principal Hydrocarbons, 4 Ed., 1943.
9. Н. Д. Зелинский, Избр. труды, 2, 151. Изд. АН СССР 1941.
10. Я. Т. Эйдус и Т. Л. Федичкина, Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 275, 282 (1940).
11. C. Ullman, Ber. 36, 1798 (1903).
12. J. F. Norris a. G. T. Vaala, J. Am. Chem. Soc. 61, 2131 (1939).
13. Г. Мейер, Анализ и определение органических соединений под ред. В. Родионова, 1937, стр. 318; E. H. Huntress, S. P. Mulliken, Identification of pure organic compounds, order, 1, N. Y., 1941, стр. 148.
14. А. Н. Несмеянов и Р. Х. Фрейдлина, ЖОХ 743 (1937); В. И Исагулянц и Г. М. Егорова, Химия нефти, 92. Гостоптехиздат (1949).
15. Н. Д. Зелинский, ЖРХО 43, 122 (1911); Избранные труды 2, 191 (1941).
16. Н. Д. Зелинский и Г. С. Павлов, Избранные труды Н. Д. Зелинского, 2, 220 (1941); Ber. 66, 1420 (1933).
17. Н. Д. Зелинский и А. Ф. Александров, ЖРХО 45, 377 (1913).
18. M. Lécat, Azeotropisme, Brussels, 1918; цит. по L. H. Horsley, Ann. Chem (Ind. Eng. Chem., An. Ed.) 19, 561 (1947).
19. J. M. Harrison, L. Berg, Ind. Eng. Chem. 38, 117 (1946).
20. Г. С. Павлов, ЖРХО, 58, 1302, 1309 (1926).
21. А. Ф. Платэ, ЖОХ 15, 156 (1945).
22. Ю. А. Арбузов и Н. Д. Зелинский, ДАН 30, 712 (1941); 23, 793 (1939); Изв. АН СССР, ОХН 667 (1945).
23. Н. И. Шуйкин, Изв. АН СССР, ОХН 440 (1944).
24. А. Ф. Николаева, В. М. Татевский и А. В. Фрост, ЖОХ 15, 796 (1945).
25. А. Д. Петров, ЖРХО 60, 1435 (1928).
26. H. Koch u. W. Filfert, Br.—Chem. 30, 213 (1949); C. A. 43, 7663 (1949).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1953, № 4

В. С. ЧУГУНОВ и А. Д. ПЕТРОВ

МАГНИЙОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ α-НАФТИЛФЕНИЛДИ-н.БУТИЛСИЛАНА, α-НАФТИЛТРИ-p-ТОЛИЛСИЛАНА, α-НАФТИЛТРИБЕНЗИЛСИЛАНА И α-НАФТИЛЕФЕНИЛБЕНЗИЛ-p-ТОЛИЛСИЛАНА

В первых двух сообщениях [1] нами были описаны методы синтеза как через магнийорганические соединения, так и при помощи соединений лития, впервые полученных нами кремнийуглеводородов, содержащих α-нафтильные радикалы. Была показана возможность методом магнийорганического синтеза присоединить к атому кремния, исходя из тетраэтоксисилана, не более двух пространственно трудных радикалов α-$C_{10}H_7$. Установлено, что α-нафтилтри-н. бутилсилан и α-нафтилтри-н. гексилсилан отличаются весьма низкими температурами застывания (порядка —52 и —33°) и даже, что у несимметричного тетраарилсилана — α-нафтилтрифенилсилана т. пл. 183—185°, в то время как тетрафенилсилан [2], как известно, плавится при 234°.

Продолжая эти исследования, мы сделали попытку получить магнийорганическим синтезом α-нафталтри-н.октилсилан. Однако в условиях синтеза при повышенных температурах этот кремнийуглеводород был получен лишь в смеси с α-нафтилди-н.октилсиланом. Получен также α-нафтилфенилди-н. бутилсилан, оказавшийся густой жидкостью с удельным весом немного больше 1,0, застывающий в виде стекла при —5—7°. Далее было установлено, что если у α-нафтилтри-p-толилсилана т. пл. 174° лишь немного ниже, чем у тетра-p-толилсилана [3] (226°), то у изомерного α-нафтилтрибензилсилана т. пл. 54° (стекло), что находится, очевидно, в связи с низкой температурой плавления тетрабензилсилана 127,5° [4]. Наконец, нами был получен асимметричный кремнийуглеводород — α-нафтилфенилбензил-p-толилсилан и оказалось, что этот высокомолекулярный кремнийуглеводород, содержащий в своем составе пять колец ароматического ряда, повидимому, в виду его высокой асимметрии, оказался при комнатной температуре густой жидкостью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез кремнийуглеводородов во всех случаях осуществлялся через магнийорганические соединения. Разложение магнийорганического комплекса и выделение конечных продуктов реакции проводилось по методу Хотинского и Серегенкова [5].

1. **α-Нафтилфенилди-н.бутилсилан.** К $^1/_5$ г-мол. н.бутилмагнийхлорида приливалось 20 г α-нафтилфенилдиэтоксисилана (т. кип. 365—370°; d_4^{20} 1,0552; n_D^{11} 1,5842), 100 мл предельного керосина с т. кип. 160—170° и смесь после удаления эфира кипятилась в керосине в течение 3 час. После разложения комплекса и разгонки продукта было собрано 16,2 г маслянистой жидкости с т. кип. 254—260° (при 20 мм), которая для удаления примеси (вещества, содержащего этоксильные группы) повторно обрабатывалась кипячением в керосине с таким же количеством н.бутилмагний-

хлорида. Дважды перегнанный α-нафтилфенилди-н.бутилсилан имел следующие константы: т. кип. 256—260° (при 20 мм); d_4^{20} 1,258; n_D^{20} 1,5780; выход 29% из расчета на α-$C_{10}H_7C_6H_5Si(OC_2H_5)_2$

Найдено %: Si 8,1; 7,8
$C_{24}H_{30}Si$. Вычислено %: Si 8,08

2. α-Нафтилтри-н.октилсилан. К $^1/_4$ г-мол. н.октилмагнийбромида добавлялось 29 г α-нафтилтриэтоксисилана, 100 мл керосина с т. кип. 160—170° и после отгонки эфира смесь кипятилась в керосине в течение 4 час. При разгонке была выделена фракция с т. кип. 400—410° в количестве 14,8 г, которая повторно обрабатывалась избытком н. октилмагнийбромида кипячением в керосине в течение 4 час. После двухкратной перегонки было выделено, с выходом 27%, густое, светложелтое масло, которое характеризовалось следующими константами: т. кип. 406—410°; d_4^{20} 0,9136; n_D^{20} 1,5272.

Найдено %: C 82,06; 81,91; H 11,32, 11,35; Si 6,86, 6,78
Вычислено %: C 82,65; H 11,79; Si 5,66
Вычислено %: C 81,6; H 11,65; Si 7,35

Так как данные элементарного анализа на углерод, водород и кремний не отвечают вышеприведенным соединениям, хотя найденный суммарный состав этих элементов равняется 100%, то было сделано предположение, что полученное вещество, наряду с α-нафтилтри-н.октилсиланом, содержит также кремнийуглеводород меньшего молекулярного веса. Таким кремнийуглеводородом в условиях проводимого синтеза, повидимому, может быть лишь α-нафтилди-н.октилсилан, присутствие которого нами и было доказано методом, предложенным Прайсом [6].

В приборе Церевитинова в 30 мл ацетона растворялось 0,4422 г анализируемой смеси и к раствору постепенно приливалось такое же количество 20%-ного раствора едкого калия. Было собрано 12,4 мл водорода, что соответствует 47,4% α-нафтилди-н.октилсилана. Обработка 0,2014 г смеси дала 6,5 мл водорода, что отвечает 45,2% α-нафтилди-н.октилсилана.

3. α-Нафтилтри-*p*-толилсилан. Из 6 г магния в 200 мл эфира и 69 г *p*-бромтолуола готовился *p*-толилмагнийбромид, к которому затем приливалось 15 г α-нафтилтриэтоксисилана и 100 мл предельного керосина с т. кип. 160—170°. После отгонки эфира смесь кипятилась в керосине в течение 4 час., а затем образовавшийся комплекс разлагался 50%-ной уксусной кислотой. При разгонке было собрано 126 г жидкости янтарного цвета с т. кип. 320—340° (при 30 мм), застывающей при комнатной температуре в виде стекла. Для удаления вероятной примеси кислородсодержащих соединений продукт повторно обрабатывался с избытком *p*-толилмагнийбромида кипячением в керосине в течение 4 час. После двухкратной разгонки в вакууме было выделено 9,8 г стеклообразного продукта, который, будучи дважды перекристаллизован из бензола, представлял собой мелкие, бесцветные кристаллы, плавящиеся при 174—176°. Выход 20%, считая на α-нафтилтриэтоксисилан.

Найдено %: C 86,60; 86,57; H 6,57; 6,73; Si 6,68; 6,67
$C_{31}H_{28}Si$. Вычислено %: C 86,90; H 6,55; Si 6,55

Найдено: *M* 420,2; 416,6
$C_{31}H_{28}Si$. Вычислено: *M* 428,6

4. Нафтилтрибензилсилан. К $^1/_4$ г-мол. бензилмагнийхлорида, приготовленного из 32 г хлористого бензила и 6 г магния, приливалось 14,5 г α-нафтилтриэтоксисилана и 100 мл керосина. По отгонке эфира смесь кипятилась в керосине при 160—170° в течение 4 час., после чего

комплекс разлагался. Было выделено 7,6 г густой жидкости с т. кип. 310—318° (при 28 мм), которая затем повторно обрабатывалась избытком бензилмагнийхлорида. После разложения комплекса продукт дважды перегонялся в вакууме. При 314—318° (при 26 мм) было собрано 4,2 г (с выходом до 10% на α-нафтилтриэтоксисилан) α-нафтилтрибензилсилана, который застывал в виде прозрачного стекла, размягчающегося при 54—56°. При атмосферном давлении продукт перегонялся при 386—389° без разложения.

Найдено %: С 86,68; 86,86; Н 6,73; 6,51; Si 6,18; 6,36
$C_{31}H_{28}Si$. Вычислено %: С 86,90; 86,55; Si 6,55

5. **α-Нафтилфенилбензил-*p*-толилсилан.** Синтез этого асимметрического кремнийуглеводорода осуществлялся в следующем порядке:

а) α-Нафтилфенил-*p*-толилэтоксисилан. К $^1/_{10}$ г-мол. толилмагнийбромида, приготовленного из 2,4 г магния, 200 мл эфира и 17,1 г *p*-бромтолуола, было прилито 32,5 г α-нафтилфенилдиэтоксисилана, константы которого приведены выше, и 100 мл предельного керосина. По отгонке эфира смесь кипятилась в керосине при 160—170° в течение 4 час., после чего комплекс был разложен и продукт дважды перегнан в вакууме. Было собрано 22 г α-нафтилфенил-*p*-толилэтоксисилана с т. кип. 310—318° (при 80 мм); d_4^{20} 1,225 в виде густой, масянистой жидкости.

Найдено %: Si 7,65; 7,03
$C_{25}H_{24}SiO$. Вычислено %: Si 7,69

б) α-Нафтилфенилбензил-*p*-толилсилан. К 17, 1 г хлористого бензила, 2,4 г магния и 200 мл эфира прибавлялось 20 г α-нафтилфенил-*p*-толилэтоксилана и 100 мл керосина с т. кип. 160—170°. По отгонке эфира смесь кипятилась в керосине в течение 4 час., а затем после разложения комплекса продукт перегонялся в вакууме. Было собрано 12 г маслянистой жидкости с т. кип. 300—310° (при 30 мм), которая затем повторно обрабатывалась избытком бензилмагнийхлорида кипячением в керосине. После разложения комплекса продукт разгонялся в вакууме. Было выделено 8 г α-нафтилфенилбензил-*p*-толилсилана, который обладал следующими свойствами: т. кип. 306—310° (30 мл); d_4^{20} 1,126; температура размягчения —+ 40 + 45°.

Найдено %: С 87.04; 87,15; Н 5,96; 5,92; Si 7,4
$C_{30}H_{26}Si$. Вычислено %: С 87,2; Н 5,7; Si 7,0

ВЫВОДЫ

1. Подтверждено, что несимметрично построенные тетраарилсиланы, так же как и их аналоги — тетраарилметаны, плавятся ниже симметрично построенных.

2. Установлено, что с увеличением длины цепи алкила (до C_8H_{17}) при магнийорганическом синтезе соединений типа α-$C_{10}H_7SiR_3$ в условиях повышенных температур, наряду с образованием α-нафтилтри-н.октилсилана, получается также α-$C_{10}H_7SiH(n\text{-}C_8H_{17})_2$.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
4.X.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Петров и В. С. Чугунов. ДАН **73**, № 2, 323 (1950); **77**, № 5, 815 (1951).
2. А. В. Топчиев и Н. С. Наметкин, ДАН **80**, № 6, 897 (1951).
3. W. C. Schumb a. C. M. Satter, J. Am. Chem. Soc. **61**, 363 (1939).
4. Г. В. Медокс, ЖОХ **8**, 291 (1938).
5. Е. Хотинский и В. Серегенков, Ber. **41**, 2946 (1908).
6. F. Price, J. Am. Chem. Soc. **69**, 2600 (1947).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 4

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ и Н. А. ГЕРШТЕЙН

К ПРЕВРАЩЕНИЯМ ПРОСТЫХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКИЛ-β-ХЛОРЭТИЛАЦЕТАЛЕЙ

Настоящее исследование посвящено вопросу подвижности атома хлора и атома водорода, расположенных соответственно в β- и α-положениях в алкил-β-хлорэтилацеталях общей формулы

$$CH_3CH\begin{cases}OR\\OCH_2CH_2Cl\end{cases}$$

Вопрос о подвижности α-галоида и β-водорода был предметом глубокого изучения в реакциях галоидирования и гидрогалоидирования простых виниловых эфиров и получил отражение в трудах Шостаковского, Сидельковской и Богдановой [1, 2, 3].

Указанными авторами было установлено, что α-галоид в продуктах галоидирования и гидрогалоидирования винилалкиловых эфиров обладает исключительной подвижностью и легко титруется, по Фольгардту и щелочью количественно, а также легко замещается на алкоксильные и ацильные группы:

$$CH_2=CH-OR \begin{cases}\nearrow CH_2X-CHXOR\\ \searrow CH_3CHXOR\end{cases} \qquad (I)$$

$$\begin{matrix}CH_2X-CHX-OR\\CH_3-CHXOR\end{matrix} \xrightarrow[ROMe]{ROH} \begin{matrix}CH_2X-CH(OR)_2\\CH_3CH(OR)_2\end{matrix} + HX,\ MeX \qquad (II)$$

$$\begin{matrix}CH_2X-CHXOR\\CH_3CHX-OR\end{matrix} \xrightarrow[RCOONa]{RCOOH} \begin{matrix}CH_2XCH(OR)OCOR\\CH_3CH(OR)OCOR\end{matrix} + HX,\ NaX \qquad (III)$$

(X — галоид)

Наряду с этим была отмечена подвижность β-водорода в α, β-дигалоидэтилалкиловых эфирах, проявившаяся в способности их отщеплять галоидоводород под влиянием третичных аминов с образованием β-галоидвиниловых эфиров [4]:

$$CH_2X-CHXOR \xrightarrow{ArN(R)_2} CHX=CHOR \qquad (IV)$$

(R — алкил)

Исключительно высокая подвижность α-галоида, а также легко идущие реакции отщепления и замещения по сравнению с соответствующими реакциями у галоидированных углеводородов [5] вызваны главным образом влиянием эфирного атома кислорода, обладающего свободной парой электронов. Однако Гуляевой и Даугулевой [6] было показано, что в аналогичной группировке в хлорексе $(ClCH_2CH_2)_2O$ отщепление HCl при на-

хождении галоида в β-положении требует чрезвычайно жестких условий и приводит к получению дивинилового эфира с очень низкими выходами:

$$ClCH_2CH_2OCH_2CH_2Cl \xrightarrow[220-250°]{KOH} CH_2 = CH - O - CH = CH_2$$

В процессе исследования мы стремились выяснить подвижность β-галоид- и α-водородных атомов в β-хлорэтилацеталях $[CH_3CH(OR)OCH_2CH_2Cl]$.

Однако при взаимодействии диметиланилина на ди-β-хлорэтилацеталь нам не удалось осуществить нижеследующую реакцию:

$$CH_3CH(OCH_2CH_2Cl)_2 + C_6H_5N(CH_3)_2 \rightarrow CH_3CH(OCH = CH_2)_2 \quad \text{(V)}$$

При нагревании до 100° в течение 3 дней по 12 час. ди-β-хлорэтилацеталя с избытком диметиланилина не было обнаружено выпадения осадка и образования легколетучих продуктов, улавливаемых в ловушки, охлаждаемые до −50°. В данных условиях не имеет места ни реакция отщепления хлористого водорода, ни замещения галоида на амин. При нагревании эфирного раствора ди-β-хлорэтилацеталя с порошкообразным КОН до слабого кипения (40°) в течение нескольких часов исходный ди-β-хлорэтилацеталь вернулся неизмененным. Нагреванием с жидким аммиаком в течение 5—6 час. при 140—150° удалось заместить хлор на аминогруппу [7].

Сравнительно легко протекает реакция замещения хлора в моно- и ди-β-хлорэтилалкиловых ацеталях на алкоксильные группы при нагревании последних со спиртовым раствором едкого калия. Алкоксипроизводные образуются при этом с высоким выходом и могут быть использованы для препаративных целей:

$$CH_3CH(OR)(OCH_2CH_2Cl) + C_2H_5OH \xrightarrow{KOH} CH_3CH(OR)(OCH_2CH_2OC_2H_5) \quad \text{(VI)}$$

$$CH_3CH(OCH_2CH_2Cl)_2 + 2C_2H_5OH \xrightarrow{KOH} CH_3CH(OCH_2CH_2OC_2H_5)_2 \quad \text{(VII)}$$

В настоящем сообщении описаны синтез и свойства этилэтоксиэтил-, бутил-β-этоксиэтил- и ди-β-этоксиэтилацеталей. Из вышеуказанных этоксиацеталей литературные данные приводят получение ди-β-этоксиэтилацеталя Адкинсом с сотрудниками [8] из ацетальдегида и целлозольва:

$$CH_3CHO + 2C_2H_5OCH_2CH_2OH \rightarrow CH_3CH(OCH_2CH_2OC_2H_5)_2 + H_2O$$

и Ньюлэндом с сотрудниками [9] из ацетилена и целлозольва в присутствии кислых катализаторов (BF_3 и HgO):

$$HC \equiv CH + 2HOCH_2CH_2OC_2H_5 \rightarrow CH_3CH(OCH_2CH_2OC_2H_5)_2$$

В последнем случае реакция, повидимому, протекает в две стадии:

$$HC \equiv CH + HOCH_2CH_2OC_2H_5 \rightarrow CH_2 = CH - O - CH_2CH_2OC_2H_5$$

$$CH_2 = CH - OCH_2CH_2OC_2H_5 + HOCH_2CH_2OC_2H_5 \rightarrow CH_3CH(OCH_2CH_2OC_2H_5)_2$$

Этил-β-этоксиэтил и бутил-β-этоксиэтилацеталь получены авторами впервые.

Строение синтезированных ацеталей доказано гидролизом их с количественным определением по ацетальдегиду:

$$CH_3CH\begin{matrix} \diagup OR \\ \diagdown OCH_2CH_2OC_2H_5 \end{matrix} + HOH \xrightarrow{H^+} CH_3CHO + ROH + HOCH_2CH_2OC_2H_5. \qquad (VIII)$$

$$CH_3CH\,(OCH_2CH_2OC_2H_5)_2 + HOH \xrightarrow{H^+} CH_3CHO + 2HOCH_2CH_2OC_2H_5. \qquad (IX)$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ*

Синтез этил-β-этоксиэтилацеталя $CH_3CH\begin{matrix} \diagup OC_2H_5 \\ \diagdown COH_2CH_2OC_2H_5 \end{matrix}$

Исходный этил-β-хлорэтилацеталь получался нами по способу, описанному ранее [10], и имел следующие константы: т. кип. 23—23,8° при 2 мм; d_4^{20} 1,0190; n_D^{20} 1,4216.

В трехгорлую, круглодонную колбу, снабженную ртутным затвором, обратным холодильником, механической мешалкой, термометром и капельной воронкой, помещался раствор 57 г едкого кали в 480 г абсолютного этанола. К нему добавлено из капельной воронки в течение 2,5 час., при комнатной температуре 77 г этил-β-хлорэтилацеталя. На холоде кристаллического осадка не выпадало, т. е. реакция при комнатной температуре не происходила. Поэтому смесь нагревали при перемешивании 8 час. при 80°. Раствор окрасился в кирпично-красный цвет и выпал белый осадок хлористого калия. Реакционная масса подвергалась фильтрованию с отсасыванием и затем перегонке из колбы с елочным дефлегматором. Перегонку приходилось несколько раз прерывать, чтобы отфильтровывать от выпадающего хлористого калия.

Осадок хлористого калия каждый раз промывался эфиром. Таким образом было выделено 36 г хлористого калия (96,5% от теоретически рассчитанного). Остаток в колбе расслоился. Нижний слой представлял водный раствор едкого кали, а верхний — продукт реакции, который после просушки поташом фракционировался в вакууме.

Выделено 9,5 г (11,7% от теории) этил-β-этоксиэтилацеталя с т. кип. 40—40,5° при 4 мм; n_D^{20} 0,8955.

Найдено: *MR* 44,33
$C_8H_{18}O_3$. Вычислено: *MR* 44,07

Полученное вещество представляло собой легко подвижную прозрачную жидкость, очень хорошо растворимую в воде, этиловом эфире, этаноле и бензоле

Найдено *M*: 148; 151,8
$C_8H_{18}O_3$. Вычислено *M*: 162,2

Найдено %: C 58,61; 58,73; H 11,30; 11,18
$C_8H_{18}O_3$. Вычислено %: C 59,23; H 11,18
Найдено вещества %: 97,9; 99,7 (иодометрически)

---

* В экспериментальной части принимал участие А. К. Горбань.

н. Бутил-β-этоксиэтилацеталь $CH_3CH(OC_4H_9)(OCH_2CH_2OC_2H_5)$

Бутил-β-хлорэтилацеталь применен в реакцию с т. кип. 55—56° при 2 мм; d_4^{20} 0,9838; n_D^{20} 1,4289. Раствор 40 г едкого кали в 118 г абсолютного этанола помещался в трехгорлую круглодонную колбу, снабженную ртутным затвором, обратным холодильником, термометром, механической мешалкой и капельной воронкой. Обратный холодильник соединялся каучуком с двумя змеевиками, погруженными в охладительную смесь. К раствору едкого кали каплями прибавлено 90 г бутил-β-хлорэтилацеталя в течение 2 час. Реакционная смесь кипятилась с обратным холодильником в течение 2 час. Выделение газов не имело места. В змеевиках ничего не уловилось. Затем реакционная смесь фильтровалась с отсасыванием. При этом выделено 32,7 г. хлористого калия, т. е. 87,7% от теории. Фильтрат подвергался разгонке из колбы с елочным дефлегматором. Остаток в колбе расслоился. Нижний слой представлял водный раствор едкого кали. Верхний слой сушился поташом и фракционировался.

Получено 91,5 г (96,2% от теории) бутил-β-этоксиэтилацеталя с т. кип. 71—72,5° при 5 мм; d_4^{20} 0,8832; n_D^{20} 1,4090

Найдено: *MR* 53,26
$C_{10}H_{22}O_3$. Вычислено: *MR* 53,31

Вещество представляло собой легко подвижную, бесцветную жидкость, растворимую в диэтиловом эфире, этаноле и бензоле.

Найдено %: C 63,22; 63,37; H 11,77; 11,80
$C_{10}H_{22}O_3$. Вычислено %: C 63,12; H 11,65
Найдено вещества %: 99,9; 99,3 (иодометрически)

β′β′-Диэтоксидиэтилацеталь $CH_3CH(OCH_2CH_2OC_2H_5)_2$

В тех же условиях к раствору из 48 г едкого кали в 414 г абсолютного этанола при перемешивании прибавляли в течение 4 час. при температуре 17—22° 47 г β, β′-дихлордиэтилацеталя. Т. кип. 60,5 — 61,5° при 1,5 мм; d_4^{20} 1,1737; n_D^{20} 1,4529.

Смесь нагревали на кипящей водяной бане в течение 15 час. Раствор окрасился в коричневый цвет и выпал белый осадок хлористого калия. Реакционная смесь фильтровалась с отсасыванием и затем подвергалась перегонке из колбы с елочным дефлегматором. Перегонку приходилось несколько раз прерывать, чтобы отфильтровывать выпадавший хлористый калий. Остаток в колбе расслоился, нижний слой представлял водный раствор едкого кали, а верхний просушивался поташом и подвергался фракционированию; при этом выделено 10 г β,β′-диэтоксидиэтилацеталя, 19,3% от теории.

Свойства: т. кип. 109—110° при 13 мм; 107—108° при 10 мм; n_D^{20} 1,4181; d_4^{20} 0,9379.

Найдено: *MR* 55,44
$C_{10}H_{22}O_4$. Вычислено: *MR* 54,95

Литературные данные Адкинса [3]: т. кип. 83—85° при 10—15 мм; Ньюланда [4]: т. кип. 110—114° при 14 мм; d_4^{25} 0,9328; n_D^{25} 1,4163.

Вещество представляло собой легко подвижную бесцветную жидкость, растворимую в бензоле.

Найдено: M 187,8, 189,9 (криоскопически в бензоле)
$C_{10}H_{22}O_4$. Вычислено: M 206,3

Найдено %: С 58,13; 57,99; Н 10,81; 10,93
$C_{10}H_{22}O_4$. Вычислено %: С 58,22; Н 10,75
Найдено вещества %: 98,3; 99,0 (иодометрически)

ВЫВОДЫ

1. Разработан метод синтеза алкил-β-этоксиэтилацеталей взаимодействием спиртовых растворов щелочей и алкил-β-хлорэтилацеталей.
2. Установленным методом впервые получены и полностью охарактеризованы этил-β-этоксиэтил- и бутил-β-этоксиэтилацетали.
3. Синтезирован β,β′-диэтоксидиэтилацеталь взаимодействием спиртовой щелочи и β,β′-дихлордиэтилацеталя.
4. Показано, что в изученных условиях β-галоид замещается на алкоксигруппы.
5. В изученных условиях не имеет места отщепление галоидоводорода с образованием непредельных ацеталей.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
25.VIII.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский, Простые виниловые эфиры, Изд. АН СССР, Москва, 1952.
2. М. Ф. Шостаковский и Ф. П. Сидельковская, ЖОХ 21, 1610 (1951).
3. М. Ф. Шостаковский и А. В. Богданова; ЖОХ 17, 567 (1947), 20, 1315 (1950).
4. М. Ф. Шостаковский и Ф. П. Сидельковская, ЖОХ 20, 620 (1950); М. Ф. Шостаковский и Ф. П. Сидельковская, Изв. АН СССР, ОХН, № 4, 394 (1950).
5. Д. В. Тищенко, ЖОХ 9, 1380 (1939).
6. А. Гуляева и Т. Даугулева, Каучук и Резина 1, 49 (1937).
7. М. Ф. Шостаковский, И. А. Чекулаева и Н. А. Герштейн, Изв. АН СССР, ОХН № 1, 172 (1952).
8. 8. John N. Street a. Homer Adkins, J. Am. Chem. Soc. 50, 162 (1928).
9. J. A. Niewland, R. R. Vogt a. W. L. Foney, J. Am. Chem. Soc. 52, 1018 (1930).
10. М. Ф. Шостаковский, Н. А. Герштейн и А. К. Горбань, Изв. АН СССР, ОХН, 2, 212 (1949).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 4

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, Б. И. МИХАНТЬЕВ, Н. Н. ОВЧИННИКОВА

ИОННАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПРОСТЫХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ

Полимеризация винилалкиловых эфиров легко осуществляется под влиянием минеральных кислот и хлоридов металлов [1]. Диссоциация оксониевых комплексов «виниловый эфир — катализатор» зависит от температуры и соответствует приблизительно точке кипения данного эфира [1].

Изучение каталитической ионной сополимеризации [2] винилэтиловый — винилбутиловый эфиры показало, что сополимеризации предшествует полимеризация винилэтилового эфира, а затем образуется сополимер, обогащенный звеньями этого же эфира. С уменьшением количества мономера винилэтилового эфира в реакционной смеси получаются сополимеры, в которых исходные компоненты находятся в соотношении 1: 1 или в них преобладают звенья винилбутилового эфира. В заключение образуется полимер винилбутилового эфира.

Для получения сополимеров двух исходных винилалкиловых эфиров, отличающихся активностью, необходимо существенно понижать концентрацию более активного мономера или непрерывно прибавлять его в реакционной смеси, где в избытке находится менее активный мономер.

Разделение смесей полимеров и сополимеров различного состава основано на растворении и извлечении высокомолекулярных продуктов различными спиртами. Так, например, полимер винилэтилового эфира растворим в этаноле, полимер винилбутилового — в бутаноле. Сополимеры винилэтиловый — винилбутиловый эфиры растворимы в различных количествах изопропилового спирта (спирта расходуется больше на сополимеры, обогащенные звеньями винилбутилового эфира). Такие сополимеры растворимы также и в избытке этилового спирта (8—10 мл спирта на 1 г сополимера). Полимер винилбутилового эфира растворим в бутаноле, и из растворов осаждается этанолом. Полимер же винилэтилового эфира и сополимеры винилэтиловый — винилбутиловый эфиры осаждаются из растворов водой. Пользуясь методом селективного растворения и извлечения разноименных поливинилалкиловых эфиров, можно получить достаточно точные представления о ходе сополимеризации разноименных мономеров.

Процессы ионной сополимеризации изучены на следующих системах — смесях простых виниловых эфиров: этиловый — изопропиловый, этиловый — бутиловый, этиловый — изоамиловый, этиловый — гексиловый, изопропиловый — бутиловый, бутиловый — гептиловый, бутиловый — октиловый, изоамиловый — нониловый, изоамиловый — дециловый, гексиловый — дециловый, бутиловый — циклогексиловый и бутиловый — фениловый.

В качестве контроля за ходом полимеризации было принято определение коэффициента преломления реакционной смеси. Течение процесса сополимеризации, выделение и характеристика продуктов рассмотрены на примере винилэтиловый — винилгексиловый эфиры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сополимеризация винилэтилового и винилгексилового эфиров

Опыт 1. В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником и механической мешалкой, загружалось 72 г (1 г-мол.) винилэтилового эфира (т. кип. 36°; n_D^{20} 1,3780) и 128 г (1 г-мол.) винилгексилового эфира (т. кип. 143,5°; n_D^{20} 1,4170). Смесь подогревалась до 35°, а затем в нее вносился катализатор (5%-ный раствор $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ в бутаноле); при этом температура повышалась, а смесь густела. Ход процесса сополимеризации представлен в табл. 1.

Еще горячий продукт слабо желтого цвета был помещен в кляйзеновскую колбу и подвергнут двухчасовому вакуумированию на кипящей водяной бане при остаточном давлении 15—18 мм; при этом выход составлял 170,6 г, или 85% от теории; n_D^{20} 1,4582.

Таблица 1

Сополимеризация винилэтилового и винилгексилового эфиров (1 : 1)

Время	n_D^{20} смеси	Температура реакционной смеси в °C	Количество катализатора
10 ч. 40 м.	1,3975	20	—
11 ч. 05 м.	1,3975	35	2 капли
11 ч. 20 м.	1,4215	65	—
11 ч. 35 м.	1,4240	60	2 капли
11 ч. 50 м.	1,4346	85	—
12 ч. 05 м.	1,4380	150	2 капли
12 ч. 20 м.	1,4425	142	—
12 ч. 35 м.	1,4425	142,5	1 капля

а) Полимер-сырец был обработан 3 порциями этилового спирта по 50 мл каждая. Из всех вытяжек порознь полимер осаждался водой. Фракция I полимера после вакуумирования на кипящей водяной бане в течение одного часа при остаточном давлении 15—16 мм имела n_D^{20} 1,4486; выход 24 г. Соответственно фракция II имела n_D^{20} 1,4490; выход 6,5 г; фракция III имела n_D^{20} 1,4503; выход 0,6 г (ближе не исследовалась). Фракции I и II были объединены, общий выход 30,5 г (18% на полимер-сырец). Выделенный продукт растворим в этиловом и высших спиртах, а также в серном эфире, бензоле и ацетоне. Из растворов осаждается водой или метанолом.

Найдено %: С 66,29; 66,53; Н 11,27; 11,20
$CH_2{=}CHOC_2H_5$. Вычислено %: С 66,59; Н 11,18

По элементарному анализу вещество является полимером винилэтилового эфира.

б) Нерастворившийся продукт был обработан в один прием 100 мл этанола. После вакуумирования по-предыдущему получено 12,1 г, или 7,0%, продукта с n_D^{20} 1,4515. Вещество растворимо в тех же растворителях, как и полимер винилэтилового эфира.

Найдено %: С 69,13; 69,06; Н 11,99; 11,77

По элементарному анализу продукт является сополимером винилэтилового — винилгексилового эфиров с соотношением исходных мономеров 2 : 1.

в) Не растворившийся в этаноле полимер-сырец обрабатывался 50 мл смеси, состоящей из гексилового и этилового спиртов (1 : 1). Из вытяжки получено 10,3 г (6,0% на полимер-сырец) продукта с n_D^{20} 1,4528.

Найдено %: С 70,37; 70,16; Н 11,83; 11,99

Данные анализа указывают на сополимер, в котором соотношение исходных мономеров 5 : 4.

г) Полимер-сырец дважды обрабатывался свежими порциями смеси спиртов (этиловый и гексиловый 1 : 1) по 100 мл каждая. Выделенные продукты оказались близкими по коэффициенту преломления (1,4557) и 1, 4560) и были объединены. Выход 73,2 г, или 43% от теории; n_D^{20} 1,4558.

Найдено %: C 71,73; 71,59; H 12,14; 12,18

$CH_2{=}CHOC_2H_5+CH_2{=}CHOC_6H_{13}$. Вычислено %: C 72; H 12

д) Остаток полимер-сырца 2 г с n_D^{20} 1,4600, не растворившийся в смеси этанола с гексанолом, полностью растворился в гексиловом спирте и ближе не исследовался.

Общий выход полимеров и сополимеров 128,7 г, что на полимер-сырец составляет 75,4%.

Опыт 2. В колбу загружено 36 г (0,5 г-мол.) винилэтилового эфира и 128 г. (1 г-мол.) винилгексилового эфира (прибор и константы эфиров те же, что и в опыте 1). Для наглядности течение сополимеризации показано в табл. 2.

Таблица 2

Сополимеризация винилэтилового и винилгексилового эфиров (1 : 2)

Время	n_D^{20} смеси	Температура реакционной смеси в °C	Количество катализатора в каплях
10 ч. 10 м.	1,4040	21	—
10 ч. 30 м.	1,4040	35	2
10 ч. 45 м.	1,4270	72	—
11 ч. 00 м.	1,4285	67	2
11 ч. 15 м.	1,4377	123	—
11 ч. 30 м.	1,4400	124	2
11 ч. 45 м.	1,4486	148	—
12 ч. 00 м.	1,4490	144	1
12 ч. 15 м.	1,4492	145	—

После вакуумирования, в условиях опыта 1, получено 141,6 г, или 86,8% от теории, вещества с n_D^{20} 1,4605.

а) Полимер-сырец был обработан 100 мл этанола. Растворившийся в этаноле полимер осаждался водой. После отгонки растворителей продукт вакуумировался около часа на кипящей водяной бане. Выход 10,0 г (7% на полимер-сырец); n_D^{20} 1,4518.

Найдено %: C 69,58; 69,35; H 12,00; 11,82

Сополимер по элементарному анализу, коэффициенту рефракции и растворимости соответствует описанному в опыте 1-б.

б) Не растворившийся в этаноле полимер-сырец обрабатывался 50 мл смеси спиртов (этиловый и гексиловый 1: 1). Из вытяжки получено 17,2 г, или 12% от теории, продукта с n_D^{20} 1,4525.

Найдено %; C 70,64; 70,52; H 11,78; 12,02

Сополимер по элементарному анализу близок к описанному в опыте 1-в.

в) Полимер-сырец в два приема был обработан 150 мл растворителя (этанол + гексанол 1 : 1). Из вытяжек получено 37,6 г, или 27% от теории, продукта с n_D^{20} 1,4563. По свойствам он соответствует сополимеру, описанному в опыте 1-г.

г) Полимер-сырец был обработан 75 мл растворителя (опыт «в»). Из вытяжки получено 2,8 г, или 2% от теории, продукта ст n_D^{20} 1,4568.

Найдено %: C 71,13; 71,05; H 11,79; 11,92

Таблица 3

Характеристика сополимеров простых виниловых эфиров

Состав сополимеров	Выход в %	d_4^{20}	n_D^{20}	Абсолютная вязкость 0,1 *M* бензольного раствора при 20° в сантипуазах	Найдено мол. вес	Степень сополимеризации	Найдено %C	Найдено % H	Растворимость
$[CH_2 = CHOC_2H_5 + CH_2 = CHOCH(CH_3)_2]\ n$	52	0,9270	1,4510	0,7867	4295	54	68,15	11,27	Растворим в этиловом и высших спиртах, эфире, бензоле, ацетоне
$[CH_2 = CHOC_2H_5 + CH_2 = CHOC_4H_9]\ n$	54	0,9245	1,4530	0,7349	2150	25	70,16	11,99	»
$[CH_2 = CHOC_2H_5 + CH_2 = CHOCH_2CH_2CH(CH_3)_2]\ n$	48	0,9244	1,4542	0,6885	1691	18	69,86	11,45	»
$[CH_2 = CHOC_2H_5 + CH_2 = CHOC_6H_{13}]\ n$	43	0,9233	1,4558	0,8054	3919	39	71,73	12,14	»
$[CH_2 = CHOCH(CH_3)_2 + CH_2 = CHOC_4H_9]\ n$	75	0,9230	1,4545	0,7330	2084	22	70,71	11,21	Растворим в пропиловых и высших спиртах, эфире, бензоле, ацетоне
$[CH_2 = CHOC_4H_9 + CH_2 = CHOC_7H_{15}[\ n$	79	0,9260	1,4590	0,8662	4642	38	73,98	12,44	Растворим в бутиловом и высших спиртах, эфире, бензоле, ацетоне
$[CH_2 = CHOC_4H_9 + CH_2 = CHOC_8H_{17}]\ n$	76	0,9243	1,4620	0,9595	7034	55	74,14	12,56	»
$[CH_2 = CHOCH_2CH_2CH(CH_3)_2 + CH_2 = CHOC_9H_{19}]\ n$	50	0,9198	1,4623	0,8311	3262	23	75,59	12,65	Растворим в изоамиловом и высших спиртах, эфире, бензоле, ацетоне
$[CH_2 = CHOCH_2CH_2CH_2CH(CH_3)_2 + CH_2 = CHOC_{10}H_{21}]\ n$	51	0,9217	1,4670	0,8464	3482	23	75,86	12,75	»
$[CH_2 = CHOC_6H_{13} + CH_2 = CHOC_{10}H_{21}]\ n$	59	0,9231	1,4657	0,8807	4710	30	76,38	12,90	Растворим в гексиловом и высших спиртах, эфире, бензоле
$[CH_2 = CHOC_4H_9 + CH_2 = CHOC_6H_{11}]\ n$	62	0,9316	1,4800	0,8618	4125	36	74,23	11,59	Растворим в бутаноле, эфире, бензоле
$[CH = CHOC_4H_9 + CH_2 = CHOC_6H_5]\ n$	49	0,9620	1,5070	0,7312	1661	15	75,99	9,17	

Данные анализа указывают на сополимер, в котором соотношение исходных мономеров 4 : 5.

д) Не растворившийся в смеси спиртов полимер-сырец полностью растворился в 150 мл гексанола и из раствора был осажден 200 мл этанола. После отгонки растворителей и вакуумирования до постоянного веса выход продукта 46,3 г, или 33% от теории; n_D^{20} 1,4633. По свойствам продукт соответствует поливинилгексиловому эфиру.

Найдено %: C 74,79; 74,89; H 12,59; 12,38
n-$C_6H_{13}OCH{=}CH_2$. Вычислено %: C 74,94; H 12,59

Общий выход полимеров и сополимеров 113,9 г (81% от полимера-сырца).

В табл. 3 охарактеризованы сополимеры, в которых исходные мономеры находятся в соотношении 1 : 1.

Для проверки точности метода селективного разделения полимеров поливинилэтиловый (n_D^{20} 1,4518) и поливинилгексиловый (n_D^{20} 1,4630) эфиры были взяты по 50 г и тщательно смешаны. Однородная смесь вначале обрабатывалась этанолом (3 порции по 80 мл каждая). При этом полимер осаждался водой. Из первой вытяжки получено 24 г поливинилэтилового эфира, из второй — 16,5 г и из третьей — 2 г. Общий выход поливинилэтилового эфира 42 г, или 84% от теории; n_D^{20} 1,4515—1,4520. Не растворившийся в этаноле полимер полностью растворился в 140 мл гексанола и был переосажден 250 мл этанола. Выход поливинилгексилового эфира 46 г, или 92% от теории; n_D^{20} 1,4635.

ВЫВОДЫ

1. Изучена ионная сополимеризация винилалкиловых эфиров C_4—C_{12}.
2. Полученные сополимеры охарактеризованы по элементарному составу, растворимости, вязкости и молекулярному весу.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
7.VIII.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский, Монография «Простые виниловые эфиры», Изд. АН СССР, М., 1952.
2. М. Ф. Шостаковский, Б. И. Михантьев, В. А. Серебренникова, Химия и физико-химия высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М., 1952 стр. 35.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 4

И. Н. НАЗАРОВ

О НОМЕНКЛАТУРЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ СТЕРОИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И РОДСТВЕННЫХ ИМ ВЕЩЕСТВ

В течение последних семи лет в нашей лаборатории проводятся широкие и систематические исследования в области синтеза стероидных соединений и родственных им веществ. Эти исследования привели к синтезу многочисленных полициклических соединений, принадлежащих к ряду гидрированных производных циклопентанофенантрена, хризена, бензфлюорена и их гетероциклических (сернистых) аналогов. С появлением этих соединений возникла настоятельная необходимость разработать общую систему номенклатуры, которая охватывала бы не только все известные в настоящее время синтетические стероиды, но была бы также пригодной для описания любых новых стероидных соединений и родственных им веществ, которые будут, несомненно, появляться во все возрастающем количестве.

Принятая недавно на Лондонской конференции [1] номенклатура стероидных соединений применима только к природным продуктам и предназначена для описания стероидов какой-либо одной строго определенной пространственной конфигурации. Эта номенклатура совершенно не позволяет описывать отличные от природных синтетические стероидные соединения, с которыми часто приходится иметь дело при осуществлении полного синтеза.

Для описания синтетических стероидных соединений, независимо от их оптической активности и принадлежности к какому-либо ряду природных стероидов, учитывающего лишь пространственное строение стероидного скелета, мы предлагаем следующие восемь названий основных углеводородов, принадлежащих к ряду пергидроциклопентанофенантрена и пергидрохризена:

(I) *Аллостеран*

(II) *Стеран*

(III) *Аллокардостеран (аллоизостеран)*

(IV) *Кардостеран (изостеран)*

(V) *Аллохризан (D гомоаллостеран)*

(VI) *Хризан (D-гомостеран)*

(VII) *Аллокардохризан (D-гомоаллокардостеран)*

(VIII) *Кардохризан (D-гомокардостеран)*

Основные стероидные углеводороды, содержащие одно ароматическое кольцо *A* или два ароматических кольца *A* и *B*, лежащие в основе эстрогенных гормонов группы эстрона и эквиленина, получают следующие названия:

(IX) *Эстростеран*

(X) *Изоэстростеран*

(XI) *Эстрохризан (D-гомоэстростеран)*

(XII) *Изоэстрохризан (D-гомоизоэстростеран)*

(XIII) *Эквистеран*

(XIV) *Изоэквистеран*

(XV) *Эквихризан (D-гомоэквистеран)*

(XVI) *Изоэквихризан (D-гомоизоэквистеран)*

Все изменения в этих основных стероидных углеводородах отмечаются согласно правилам, принятым в номенклатуре стероидных соединений, и поэтому не нуждаются в подробном описании. Для иллюстрации этих изменений мы приводим лишь некоторые примеры.

Изменения в циклах

При расширении цикла дополнительно введенный атом гомостероидного соединения сохраняет номер предыдущего атома углерода с буквой «а» [см. формулу (V) и (XVIII)].

В случае сужения цикла изъятый атом углерода в норстероидных соединениях пропускается и все остальные атомы сохраняют свои обычные номера [см. формулы (XVII) и XVIII)]:

(XVII) *В-Норстеран*

(XVIII) *В-Норхризан*

(XIX) *В-Норкардостеран*

(XX) *В-Норкардохризан*

Обозначение двойных связей

Обозначение двойных связей производится по общему правилу за исключением хризановых углеводородов, при введении одной двойной связи, в которые окончание **ен** прибавляется к названию этих углеводородов (см. формулы (XXIV) и (XXVI)]:

(XXI) $\Delta^{9:11}$-Стерен

(XXII) $\Delta^{2,9:11}$-Стерадиен

(XXIII) $\Delta^{8:9}$-Кардостерен

(XXIV) $\Delta^{9:11}$-Хризанен

(XXV) $\Delta^{2,9:11}$-Хризадиен

(XXVI) $\Delta^{9:11}$-Кардохризанен

Обозначение заместителей и функциональных групп

Расположение заместителей обозначается согласно принятому правилу с указанием места заместителя и его пространственного расположения при помощи греческих букв α и β (α—транс-, β—цис-расположение).

(XXVII) 10,14-Диметил-кардостеран

(XXVIII) 10,14-Диметил-Δ^{8}-кардостерен-15-он

(XXIX) 10,14-Диметил-Δ^{9}-кардостерен-3,15-дион

(XXX) 10,14-Диметил-$\Delta^{2,9}$-кардохризадиен-15-он

(XXXI) 10-Метил-$\Delta^{9,16}$-кардохризадиен-3α-ол-15,17а-дион

(XXXII) 10-Метил-$\Delta^{9,16}$-кардохризадиен-3β-ол-15,17а-дион

Обозначение гетероатомов

В процессе полного синтеза могут получаться соединения, содержащие в стероидном ядре гетероатомы кислорода, серы и азота; для их обозначения принимаются следующие названия: O — окса; S — тиа; SO_2 — сульфа; NH — аза. Гетероатомы включаются в нумерацию стероидного скелета.

(XXXIII)
7,14,17-Триметил-6-тиа-$\Delta^{9:11}$-кардостерен-15-он

(XXXIV)
10,14,17-Триметил-17a-сульфа-$\Delta^{9,16}$-кардохризадиен-3,15-дион

(XXXV)
10,14,17-Триметил-17a-сульфа-$\Delta^{2,9,16}$-кардохризатриен-15-он

(XXXVI)
10,14-Диметил-6-аза-Δ^{9}-кардостерен-3,15-дион

(XXXVII)
10,14,17-Триметил-17a-окса-$\Delta^{2,9,16}$-кардохризатриен-15-он

Описанная выше номенклатура будет нами применяться во всех тех случаях, когда полученные стероидные соединения не будут идентифицированы с какими-либо природными продуктами.

ВЫВОДЫ

Предложена система номенклатуры для синтетических стероидных соединений.

Институт органической химии Академии наук СССР

Поступило 7.X.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Helv. Chim.Acta 34, 1680 (1951).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1953, № 4

И. Н. НАЗАРОВ, Л. И. УХОВА и В. А. РУДЕНКО

ПРОИЗВОДНЫЕ АЦЕТИЛЕНА

СООБЩЕНИЕ 151. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ XXVII. СИНТЕЗ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ γ-АМИНОСПИРТОВ И ИХ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ *

В предыдущей статье [1] нами был описан синтез ряда бициклических и трициклических соединений, содержащих конденсированное ядро 4-пиперидона. Ввиду того что некоторые сложные эфиры 4-пиперидолов обладают высокой физиологической активностью, мы решили синтезировать ряд бициклических и трициклических γ-аминоспиртов и их сложных эфиров.

При конденсации 1,2-диметил-4-кетодекагидрохинолина (I) с ацетиленом в растворе сухого эфира, в присутствии порошкообразного едкого кали, был получен 1,2-диметил-4-этинил-4-оксидекагидрохинолин (II) с выходом ~40%. Многочисленные попытки увеличить выход путем изменения температуры и времени реакции не дали лучших результатов. При этом из реакции всегда возвращалась значительная часть непрореагировавшего кетона (I). Этот кетон конденсировался с ацетиленом также и под влиянием калиевого алкоголята диметилбутилкарбинола. Однако и в этом случае значительная часть исходного кетона (I) возвращалась обратно, а выход ацетиленового спирта (II) также не превышал 40%. Трудности, с которыми протекают указанные реакции, были неожиданными, поскольку в нашей лаборатории ранее было показано [2], что конденсация разнообразных 4-пиперидонов (в том числе и 2-метил-4-кетодекагидрохинолина) с ацетиленом в присутствии едкого кали протекает гладко и дает высокие выходы соответствующих ацетиленовых спиртов. Наконец, мы провели конденсацию 1,2-диметил-4-кетодекагидрохинолина (I) с ацетиленидом натрия в жидком аммиаке [3] и при этом получили 1,2-диметил-4-этинил-4-оксидекагидрохинолин (II) с выходом 82%.

Следует отметить, что при конденсации ацетилена с кетоном (I) во всех случаях преобладающим продуктом является кристаллический ацетиленовый спирт (II) с т. пл. 130—131°, который при неполном гидрировании (1 моль водорода) в присутствии Pd-катализатора дает 1,2-диметил-4-винил-4-оксидекагидрохинолин (III) с т. пл. 94—95°, а при исчерпывающем гидрировании присоединяет две молекулы водорода и дает 1,2-диметил-4-этил-4-оксидекагидрохинолин (IV) с т. пл. 147—148°.

При исчерпывающем гидрировании ацетиленового спирта (II), полученного в жидком аммиаке, был выделен, также в ничтожном количестве, второй изомер 1,2-диметил-4-этил-4-оксидекагидрохинолина (IV) с т. пл. 106—106,5°, который образуется в качестве единственного продукта при действии магнийбромэтила на 1,2-диметил-4-кетодекагидрохинолин (I). Итак, при исчерпывающем гидрировании ацетиленового спирта (II) образуется высокоплавкий изомер 1,2-диметил-4-этил-4-оксидекагидрохинолина (IV) с т. пл. 147—148°, тогда как при действии магнийбромэтила на кетон (I) образуется низкоплавкий изомер 1,2-диметил-4-этил-4-окси-

* Статья печатается свыше установленного объема по решению редколлегии.

декагидрохинолина (IV) с т. пл. 106—106,5°. Подобное явление разной пространственной направленности ацетиленовых и гриньяровских синтезов было ранее отмечено Назаровым и Райгородской также и на других примерах [2].

C_2H_5MgBr; (I) $\xrightarrow{HC\equiv CH}$ (II) $\xrightarrow{H_2, Pd}$ (III) $\xrightarrow{H_2, Pd}$ (IV)

Конденсацией 1,2-диметил-4-кетодекагидрохинолина (I) с винилацетиленом, в присутствии порошкообразного едкого кали, был получен 1,2-диметил-4-винилэтинил-4-оксидекагидрохинолин (V) с выходом 80%, при полном гидрировании которого в присутствии Pd- и Pt-катализаторов получается 1,2-диметил-4-бутил-4-оксидекагидрохинолин (VI) с т. пл. 119—120°.

Взаимодействием 1,2-диметил-4-кетодекагидрохинолина (I) с магнийхлорбутилом был получен второй изомер 1,2-диметил-4-бутил-4-оксидекагидрохинолина (VI) с т. пл. 98—99°. Следовательно, и в этом случае конденсация винилацетилена и магнийхлорбутила с кетоном (I) проходит с различной пространственной избирательностью:

C_4H_9MgCl; (I) $\xrightarrow{HC\equiv C-CH=CH_2}$ (V) $\xrightarrow[Pd,\ Pt]{3H_2}$ (VI)

Мы синтезировали также некоторые третичные спирты взаимодействием фениллития с бициклическими и трициклическими соединениями, содержащими конденсированное ядро 4-пиперидона.

При действии фениллития на 1,2-диметил-4-кетодекагидрохинолин (I) с выходом 70% получается смесь двух кристаллических изомеров 1,2-диметил-4-фенил-4-оксидекагидрохинолина (VII), из которой были выделены низкоплавкий изомер с т. пл. 113—114° и высокоплавкий изомер с т. пл. 167,5—168°:

(I) $\xrightarrow{C_6H_5Li}$ (VII)

Все описанные выше изомерные спирты (II — VII) должны принадлежать к ряду транс-декагидрохинолина и различие их свойств зависит лишь

от пространственного расположения заместителей (R и OH) при четвертом атоме углерода декагидрохинолинового ядра:

или

$R = CH{\equiv}C,\ CH_2{=}CH,\ C_2H_5,\ CH_2{=}CH{-}C{\equiv}C,\ C_4H_9,\ C_6H_5$

Пространственное расположение метильной группы при втором атоме углерода декагидрохинолинового ядра является, по всей вероятности, в этих спиртах постоянным, так как они получались из индивидуального транс-1,2-диметил-4-кетодекагидрохинолина (I), пространственное строение которого может быть изображено одной из следующих формул:

При действии фениллития на 1,2,9-триметил-4-кетодекагидрохинолин (VIII) был получен 1, 2, 9-триметил-4-фенил-4-оксидекагидрохинолин (IX) с выходом 62%, выделенный также в виде двух стереоизомерных форм с т. пл. 130—132° и 164—165°:

$\xrightarrow{C_6H_5Li}$ +

(VIII) (IX)

При конденсации фениллития с 1,2-диметил-4-кетопергидро-1-пириндином (X) получается 1,2-диметил-4-фенил-4-оксипергидро-1-пириндин (XI) с выходом 66%, представляющий собой вязкую жидкость, закристаллизовать которую не удалось:

$\xrightarrow{C_6H_5Li}$

(X) (XI)

Реакцией фениллития с 1,2-диметил-4-кетопергидро-6,7 (или 7,8)-бензохинолином (XII или XIIа) был получен 1,2-диметил-4-фенил-4-оксипергидро-6,7 (или 7,8)-бензохинолин (XIII или XIIIа):

(XII) (XIIa)

(XIII) (XIIIa)

При восстановлении 1,2-диметил-4-кетодекагидрохинолина металлическим натрием в спирте, а также при каталитическом гидрировании получен в виде смеси стереоизомеров 1,2-диметил-4-оксидекагидрохинолин (XIV):

1. $Na + C_2H_5OH$
2. H_2, Ni

(I) (XIV)

В последнее время в литературе описан ряд пиперидиновых кетонов и сложных эфиров, обладающих сильным обезболивающим действием. Сюда относятся этиловый эфир 1-метил-4-фенил-4-пиперидинкарбоновой кислоты (лидол, долантин, демерол) [4], пропионовые эфиры 1-метил-4-фенил-4-пиперидола [5] и 1,3-диметил-4-фенил-4-пиперидола [6], 1-метил-4-*m*-оксифенил-4-пропионилпиперидин (клирадон) [7] и др. Среди многочисленных сложных эфиров 4-пиперидолов, синтезированных в нашей лаборатории за последние годы [8], некоторые соединения также оказались обладающими очень сильным обезболивающим (анальгетическим или анестетическим) действием. Однако до сих пор в литературе не были описаны сложные эфиры полициклического строения с конденсированным пиперидиновым ядром.

Мы считали интересным синтезировать соединения этого типа с целью выяснения их физиологической активности.

При выполнении поставленной задачи мы столкнулись с рядом трудностей. Так, оказалось, что при действии хлорангидридов кислот на литийалкоголят 1,2-диметил-4-фенил-4-оксидекагидрохинолина (VII) возвращается исходный спирт, не способный к этерификации в указанных условиях. Метод Спасова [9], легко дающий сложные эфиры при взаимо-

действии аминоспиртов с хлорангидридами кислот, в присутствии металлического магния, также оказался неприменимым к синтезу сложных эфиров третичных фениловых спиртов декагидрохинолинового ряда.

При действии уксусного и пропионового ангидридов на спирт (VII) в присутствии серной кислоты также возвращался исходный спирт и реакция этерификации не имела места. Сложные эфиры обоих изомеров 1,2-диметил-4-фенил-4-оксидекагидрохинолина (VII) были получены действием ангидридов кислот на эти спирты в пиридине при нагревании до 140°. Однако при этом удалось получить лишь ацетаты (XV) и пропионаты (XVI), тогда как все попытки получить бензоаты действием хлористого бензоила в пиридине (и без пиридина) не дали положительных результатов. Во всех опытах возвращался неизмененный исходный спирт (VII).

При нагревании уксусного ангидрида с обоими изомерами 1,2,9-триметил-4-фенил-4-оксидекагидрохинолина (IX) в пиридине при 140—180°, а также в присутствии серной кислоты при 100—120° исходные третичные спирты (IX) возвращались без изменения, что было доказано смешанной пробой плавления хлоргидратов.

Такое различие в поведении 1,2-диметил-4-фенил-4-оксидекагидрохинолина (VII) и 1, 2, 9-триметил-4-фенил-4-оксидекагидрохинолина (IX) при этерификации, очевидно, объясняется присутствием в последнем ангулярной метильной группы в положении 9, которая создает пространственные затруднения для этерификации гидроксильной группы в положении 4.

Взаимодействием хлористого бензоила с 1,2-диметил-4-этинил-4-оксидекагидрохинолином (II) в пиридине при 100° был получен бензойный эфир (XVII), а при действии хлористого бензоила на 1,2-диметил-4-оксидекагидрохинолин (XIV) был получен бензойный эфир (XVIII):

C_6H_5 $OCOCH_3$ — CH_3 — N — CH_3 (XV)

C_6H_5 $OCOC_2H_5$ — CH_3 — N — CH_3 (XVI)

$HC\equiv C$ $OCOC_6H_5$ — CH_3 — N — CH_3 (XVII)

H $OCOC_6H_5$ — CH_3 — N — CH_3 (XVIII)

Бензойные эфиры (XVII) и (XVIII) устойчивых кристаллических солей не давали и поэтому не подвергались испытанию.

Физиологические испытания ацетата (XV) и пропионата (XVI) (высокоплавкие изомеры) показали, что оба эти соединения обладают анестетическим действием, выраженным сильнее у пропионового эфира. Однако активность этих соединений слабее применяющихся в медицинской практике препаратов, а токсичность выше.

Действием цианистого калия на 1, 2, 9-триметил-4-кетодекагидрохинолин (VIII) был получен циангидрин (XIX), при омылении которого образуется соответствующая оксикислота (XX), полученная в виде солянокислой соли.

Этерификацией этой кислоты метиловым спиртом, при пропускании хлористого водорода, получен 1, 2, 9-триметил-4-карбометокси-4-оксидекагидрохинолин (XXI) с т. пл. 138—139°. Действием хлористого бензоила на этот оксиэфир был получен 1, 2,9-триметил-4-карбометокси-4-бензоилоксидекагидрохинолин (XXII) с т. пл. 256—257°:

Бензойный эфир (XXII) по своему строению близок к α-эйкаину. Поэтому физиологические испытания его представляют интерес.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1,2-Диметил-4-этинил-4-оксидекагидрохинолин (II)

а) В трехгорлую, круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником, капельной воронкой, термометром и трубкой для пропускания ацетилена, помещалось 300 мл жидкого аммиака. После охлаждения колбы смесью сухого льда с метанолом (—70°) в нее было внесено небольшими кусками 9 г металлического натрия. Когда весь натрий растворился, в колбу в течение 3 час. пропускалось ~60 л ацетилена. Затем при непрерывном перемешивании и пропускании ацетилена в течение 20 мин. добавлено по каплям 30 г 1,2-диметил-4-кетодекагидрохинолина (I), т.кип. 100—102° при 2 мм; n_D^{19} 1,4980 [10], растворенного в равном объеме сухого эфира. После внесения кетона ток ацетилена пропускался еще $1^1/_2$ часа и реакционная смесь была оставлена на ночь. На следующий день в реакционную колбу при —15° добавлялось 30 г хлористого аммония и 50 мл воды. Продукт многократно экстрагировался эфиром, нейтрализовался углекислотой до просветления эфирного раствора, высушивался сульфатом магния и разгонялся в вакууме. Получено 28,3 г 1,2-диметил-4-этинил-4-оксидекагидрохинолина (II) в виде бесцветной очень вязкой (стеклообразной) жидкости с т. кип. 129—131° при 3 мм. Выход составляет 82%.

Найдено %: C 75,09; 74,93; H 10,51; 10,50
$C_{13}H_{21}ON$. Вычислено %: C 75,29; H 10,21

Продукт хорошо растворим в спирте, бензоле, хлороформе, четыреххлористом углероде, диоксане, ацетоне и различных фракциях бензина.

б) Смесь 18,6 г порошкообразного едкого кали и 200 мл сухого эфира в течение одного часа насыщалась ацетиленом при температуре —3°. Затем в реакционную колбу при непрерывном перемешивании и пропускании ацетилена по каплям прибавлялось в течение 1 часа 30 г 1,2-диметил-4-кетодекагидрохинолина (I), растворенного в 30 мл сухого эфира. После подачи кетона в колбу при температуре —3° пропускался ток ацетилена еще в течение $4^1/_2$ час. На следующий день реакционная масса обрабатывалась 30 мл воды, продукт тщательно экстрагировался эфиром, нейтрализовался углекислотой до просветления эфирного раствора, высушивался сульфатом магния и разгонялся в вакууме. Получено 27,3 г вязкой бесцветной жидкости с т. кип. 134—137° при 4 мм, которая при разбавлении бензином (т. кип. 80—100°) частично закристаллизовалась. После двукратной перекристаллизации из бензина выделено 4 г 1,2-диметил-4-этинил-4-оксидекагидрохинолина (II) в виде бесцветных кристаллов с т. пл. 130—131°:

Найдено %: N 6,77; 6,79
$C_{13}H_{21}ON$. Вычислено %: N 6,75

Пикрат, перекристаллизованный из спирта, плавится при 188—189°.

Некристаллизующийся маточник, после отделения кристаллов ацетиленового спирта (II), перегонялся в вакууме. При перегонке получена фракция I (8 г) с т. кип. 130—137° при 5 мм, представляющая собой смесь исходного кетона (I) и ацетиленового спирта (II). Кроме того, получена фракция II (9 г) с т. кип. 137—139° при 5 мм,

представляющая собой чистый ацетиленовый спирт (II). Общий выход 1,2-диметил-4-этинил-4-оксидекагидрохинолина составил 13 г, или ~40% на взятый кетон (I).

в) 19,5 г металлического калия растворялись в 232 г диметилбутилкарбинола (т. кип. 140—141°), после чего избыток спирта отгонялся в вакууме. Остаток сухого алкоголята разбавлялся абсолютным эфиром до кашеобразной массы (150 мл), которая затем была насыщена ацетиленом в течение 2 час. при температуре —10°. В колбу при непрерывном перемешивании и пропускании ацетилена прибавлялось по каплям 30 г 1,2-диметил-4-кетодекагидрохинолина (I), растворенного в 30 мл абсолютного эфира. После внесения кетона реакционная масса перемешивалась в токе ацетилена еще 4 часа при температуре —10°. На следующий день продукт обрабатывался водой (30 мл), экстрагировался эфиром, нейтрализовался углекислотой до просветления эфирного раствора, высушивался сульфатом магния и разгонялся в вакууме:

Фр. I, т. кип. 103—125° при 2,5 мм — 5,1 г
Фр. II, т. кип. 125—128° при 2,5 мм —21,5 г
Смолистый остаток 3,0 г

Из фракции II после добавления бензина и трехкратной перекристаллизации получено 6 г кристаллического ацетиленового спирта (II) с т. пл. 130—131°. Некристаллизующийся маточник перегонялся в вакууме. Получено 3 г смеси исходного кетона (I) с ацетиленовым спиртом (II) с т. кип. 120—130° при 3 мм и 8 г вязкой жидкости с т. кип. 130—132° при 3 мм, застывающей в стеклообразную массу и представляющей собой чистый ацетиленовый спирт (II). Общий выход 1,2-диметил-4-этинил-4-оксидекагидрохинолина составляет 14 г, или ~41% на взятый кетон (I).

1,2-Диметил-4-винил-4-оксидекагидрохинолин (III)

3 г кристаллического ацетиленового спирта (II) (т. пл. 130—131°) в растворе 20 мл этилового спирта гидрировались в присутствии Pd-катализатора. После поглощения 351 мл водорода (19°, 748,6 мм) гидрирование прервано. Спирт отогнан и вещество перегнано в вакууме. Получено 2,5 г 1,2-диметил-4-винил-4-оксидекагидрохинолина (III) с т. кип. 132—134° при 5 мм, который вскоре закристаллизовался. После трехкратной перекристаллизации из петролейного эфира полученный виниловый спирт (III) плавился при 93,5—95°:

Найдено %: C 74,77; 74,71; H 11,00; 10,99
$C_{13}H_{23}ON$. Вычислено %: C 74,92; H 11,07

1,2-Диметил-4-этил-4-оксидекагидрохинолин

а) 0,9 г кристаллического спирта (II) (т. пл. 130—131°) в растворе 10 мл этилового спирта гидрировались в присутствии Pd-катализатора. После поглощения 200 мл водорода гидрирование прекратилось (19°, 744,7 мм). Для исчерпывающего гидрирования тройной связи по теории требуется 217 мл водорода. Катализатор отфильтровывался, спирт отгонялся и выпавшие кристаллы дважды перекристаллизовывались из бензина. Получено 0,7 г 1,2-диметил-4-этил-4-оксидекагидрохинолина (IV) с т. пл. 147—148°:

Найдено %: C 73,73; 73,93; H 12,01; 11,83
$C_{13}H_{25}ON$. Вычислено %: C 73,87; H 11,92

Такой же результат получен и при исчерпывающем гидрировании жидкой фракции ацетиленового спирта (II) с т. кип. 137—139° при 5 мм, описанной выше в опыте б). Полученный изомер предельного спирта (IV) пикрата не дает.

б) В трехгорлую круглодонную колбу вносилось 4,5 г стружек металлического магния, 100 мл абсолютного эфира и по каплям добавлялось 20 г бромистого этила. К полученному магнийбромэтилу при перемешивании и охлаждении ледяной водой по каплям прибавлялось 16,5 г 1,2-диметил-4-кетодекагидрохинолина (I), растворенного в равном объеме абсолютного эфира. Реакционная смесь перемешивалась 1 час при комнатной температуре, оставлена на ночь и на следующий день снова перемешивалась 2 часа при кипении эфира. После отгонки эфира и добавления 70 мл абсолютного толуола смесь перемешивалась еще $2^1/_2$ часа при температуре кипения толуола. Реакционная масса обрабатывалась 15%-ной соляной кислотой (25 мл), толуольный слой отделялся и экстрагировался 15%-ной соляной кислотой (20 мл). Объединенный водный слой насыщался твердой щелочью, выделившееся основание экстрагировалось эфиром, высушивалось сульфатом магния и разгонялось в вакууме. Получено 9 г исходного кетона (I) (т. кип. 108—110° при 5 мм; n_D^{20} 1,4950) и 3,4 г бесцветной жидкости с т. кип. 129—131° при 5 мм, закристаллизовавшейся в приемнике. После дву-

кратной перекристаллизации из бензина выделено 2,9 г второго изомера 1,2-диметил-4-этил-4-оксидекагидрохинолина (IV) с т. пл. 106—106,5°:

Найдено %: C 74,00; 74,10; H 12,14; 11,91
$C_{13}H_{25}ON$. Вычислено %: C 73,87; H 11,92

Найдено %: OH 7,71 (по Чугаеву-Церевитинову)
$C_{13}H_{24}(OH)N$. Вычислено %: OH 8,04

Пикрат после перекристаллизации из спирта плавится при 164,5—166°.

в) 6 г ацетиленового спирта (II), полученного конденсацией в жидком аммиаке (т. кип. 129—131° при 3 мм; см. опыт а)), в растворе 60 мл этилового спирта гидрировались в присутствии Pd-катализатора. Поглотилось 1420 мл водорода (20°, 745 мм). Катализатор отфильтровывался, спирт отгонялся и продукт перегонялся в вакууме. Получено 4,7 г бесцветной жидкости с т. кип. 115—116° при 2 мм, закристаллизовавшейся в приемнике. После перекристаллизации из бензина продукт плавился при 90—140°. В результате дробной кристаллизации получено 3,9 г описанного выше изомера 1,2-диметил-4-этил-4-оксидекагидрохинолина (IV) с т. пл. 147—148°. Из маточника после длительного стояния выпало несколько кристаллов второго изомера 1,2-диметил-4-этил-4-оксидекагидрохинолина, которые после промывки бензином и высушивания в вакуум-эксикаторе плавились при 104—105°. Проба смешения с описанным выше образцом, полученным по Гриньяру, депрессии не дала.

1,2-Диметил-4-винилэтинил-4-оксидекагидрохинолин (V)

В круглодонную колбу помещалось 14 г порошкообразного едкого кали, 50 мл сухого эфира и при непрерывном перемешивании и охлаждении до —10° прибавлялся небольшими порциями раствор 30 г винилацетилена и 25 г 1,2-диметил-4-кетодекагидрохинолина (I) в 30 мл сухого эфира. Реакционная смесь перемешивалась $6^1/_2$ час. при охлаждении ледяной водой, а на следующий день обрабатывалась 20 мл воды. Продукт экстрагировался эфиром, нейтрализовался углекислотой до просветления эфирного раствора, высушивался сульфатом магния и разгонялся в вакууме в токе азота. Получено 25 г 1,2-диметил-4-винилэтинил-4-оксидекагидрохинолина (V) в виде бесцветной, прозрачной жидкости с т. кип. 138—140° при 2 мм, после перегонки застывшей в стеклообразную массу.

Найдено %: N 5,79; 5,73
$C_{15}H_{23}ON$. Вычислено %: N 6,00

1,2-Диметил-4-бутил-4-оксидекагидрохинолин (VI)

а) 3,3 г свежеперегнанного винилацетиленового спирта (V) (т. кип. 138—140° при 2 мм) гидрировались в растворе 20 мл этилового спирта в присутствии Pd-катализатора. После поглощения 700 мл водорода гидрирование прекратилось. Добавлена порция Pt-катализатора, после чего поглотилось еще 325 мл водорода. Теоретически необходимое количество водорода 1054 мл (16°, 746 мм). Катализатор отфильтровывался, спирт отгонялся и продукт перегонялся в вакууме. Получено 2,6 г бесцветной, менее вязкой жидкости с т. кип. 115—117° при 2,5 мм, которая вскоре частично закристаллизовалась. После двукратной перекристаллизации из бензина получено 1,05 г кристаллов 1,2-диметил-4-бутил-4-оксидекагидрохинолина (VI) с т. пл. 119—120°, хорошо растворимых в спирте, бензоле, хлороформе, четыреххлористом углероде, ацетоне:

Найдено %: C 75,61; 75,42; H 12,32; 12,22
$C_{15}H_{29}ON$. Вычислено %: C 75,25; H 12,21

б) В круглодонную колбу вносилось 4 г стружек металлического магния, 50 мл абсолютного эфира и 15,3 г хлористого бутила. К приготовленному реактиву Гриньяра прибавлялось при перемешивании и охлаждении ледяной водой 15 г 1,2-диметил-4-кетодекагидрохинолина (I) в растворе 15 мл абсолютного эфира. Перемешивание продолжалось 5 час. при охлаждении и 5 час. при температуре кипения эфира. После охлаждения к реакционной смеси прибавлено 120 мл 15%-ной соляной кислоты, эфирный слой был отделен, экстрагирован разбавленной соляной кислотой и объединенный водный слой насыщен твердой щелочью. Продукт тщательно экстрагировался эфиром, нейтрализовался углекислотой, высушивался сульфатом магния и разгонялся в вакууме. Получено 7,4 г бесцветной вязкой, медленно кристаллизующейся жидкости с т. кип. 124—128° при 5 мм. Кристаллизация была значительно ускорена добавлением лигроина. После шестикратной перекристаллизации выделено 2,9 г второго изомера

1,2-диметил-4-бутил-4-оксидекагидрохинолина (VI) в виде бесцветных игольчатых кристаллов с т. пл. 98—99°.

Найдено %: C 75,55; 75,45; H 12,25; 12,25
$C_{15}H_{29}ON$. Вычислено %: C 75,25; H 12,21
Найдено %: OH 7,29 (по Чугаеву-Церевитинову)
$C_{15}H_{28}(OH)N$. Вычислено %: OH 7,11

1,2-Диметил-4-фенил-4-оксидекагидрохинолин (VII)

Все синтезы с литийорганическими соединениями проводились в токе сухого азота. В круглодонную колбу с механической мешалкой, обратным холодильником, капельной воронкой, термометром и трубкой для пропускания азота вносилось 250 мл абсолютного эфира, 7,2 г мелко нарезанного металлического лития и по каплям добавлялось 78 г бромбензола, растворенного в 75 мл абсолютного эфира. По прекращении реакции масса нагревалась при температуре кипения эфира 2 часа. К приготовленному фениллитию при —12° и непрерывном перемешивании в течение 5 час. по каплям добавлялось 60 г 1,2-диметил-4-кетодекагидрохинолина (т. кип. 108—110° при 4 мм, n_D^{20} 1,4975), растворенного в 75 мл абсолютного эфира. Реакционная масса перемешивалась при охлаждении 40 мин., оставлена на ночь, а на следующий день снова перемешивалась 3 часа при температуре кипения эфира и была обработана 100 мл воды. Эфирный слой отделялся, водный слой насыщался щелочью и экстрагировался эфиром. Объединенный эфирный раствор высушивался сульфатом магния, эфир отгонялся, а остаток частично закристаллизовывался. Под водоструйным насосом было отжато 40,7 г кристаллов с т. пл. 105—159°, из которых дробной кристаллизацией из ацетона выделено 9,7 высокоплавкого изомера 1,2-диметил-4-фенил-4-оксидекагидрохинолина (VII) в виде хорошо выраженных игл с т. пл. 167,5—168°:

Найдено %: C 78,36; 78,51; H 9,86; 9,69
$C_{17}H_{25}ON$. Вычислено %: C 78,71; H 9,71

Хлоргидрат высокоплавкого изомера 1,2-диметил-4-фенил-4-оксидекагидрохинолина плавится при 279—280° (из смеси спирта с эфиром). Пикрат плавится при 220—221° (из спирта). Кроме 9,7 г высокоплавкого изомера из порции кристаллов 40,7 г было получено также 25 г кристаллической смеси изомеров с т. пл. 128—145°.

Маточник после отделения основной массы кристаллов (40,7 г) был упарен и оставлен стоять при комнатной температуре. По прошествии трех дней продукт закристаллизовался. В результате трехкратной перекристаллизации из лигроина выделено 13,5 г низкоплавкого изомера 1,2-диметил-4-фенил-4-оксидекагидрохинолина в виде мелкокристаллического порошка с т. пл. 113—114°:

Найдено %: C 78,76; 79,02; H 9,81; 9,78
$C_{17}H_{25}ON$. Вычислено %: C 78,71; H 9,71

Пикрат низкоплавкого изомера 1,2-диметил-4-фенил-4-оксидекагидрохинолина плавится при 191—192° (из спирта).

Таким образом, в описываемом опыте было выделено 9,7 г высокоплавкого изомера 1,2-диметил-4-фенил-4-оксидекагидрохинолина (т.пл. 167,5—168°), 13,5 г низкоплавкого изомера (т. пл. 113—114°) и 25 г кристаллической смеси обоих изомеров (т. пл. 128—145°).

1,2,9-Триметил-4-фенил-4-оксидекагидрохинолин (IX)

К фениллитию, приготовленному из 6,5 г металлического лития и 72,3 г бромбензола в 300 мл абсолютного эфира при —10° и непрерывном перемешивании в течение 3 час., по каплям добавлено 60 г 1,2,9-триметил-4-кетодекагидрохинолина (т. кип. 103—104° при 3 мм; n_D^{20} 1,5018) (VIII), растворенного в равном объеме абсолютного эфира. После подачи кетона перемешивание продолжалось 1 час при охлаждении (—5—10°), 1 час при комнатной температуре и на следующий день 4 часа при температуре кипения эфира. Реакционная масса была разложена водой (100 мл), эфирный слой отделен, водный слой насыщен твердой щелочью и экстрагирован эфиром. Объединенный эфирный раствор высушивался сульфатом натрия, эфир отгонялся и продукт перегонялся в вакууме. Получено 52,6 г вязкой жидкости с т. кип. 155 — 159° при 0,02 мм, которая вскоре закристаллизовалась. Дробной кристаллизацией из ацетона выделено 12,4 г высокоплавкого изомера 1,2,9-триметил-4-фенил-4-оксидекагидрохинолина, кристаллы которого имели форму крупных игл с т. пл. 164—165° (IX):

Найдено %: C 79,23; 79,00; H 9,98; 10,03
$C_{18}O_{27}ON$. Вычислено %: C 79,07; H 9,95

Хлоргидрат плавится при 255—256° (из спирта).

Было выделено также 3,7 г низкоплавкого изомера 1,2,9-триметил-4-фенил-4-оксидекагидрохинолина в форме мелких призм с т. пл. 130—132° (IX):

Найдено %: 79,30; 79,62; 79,21; Н 9,74; 9,94; 10,13
$C_{18}H_{27}ON$. Вычислено %: С 79,07; Н 9,95

Хлоргидрат плавится при 284—285° (из спирта).

Остальное количество вещества (30,3 г) представляло собой смесь обоих изомеров 1,2,9-триметил-4-фенил-4-оксидекагидрохинолина с т. пл. 138—150°.

1,2-Диметил-4-фенил-4-оксипергидро-1-пириндин (XI)

К фениллитию, приготовленному из 1,2 г металлического лития и 13,3 г бромбензола в 100 мл абсолютного эфира при —12° и перемешивании, добавлялось по каплям в течение 1 часа 9,5 г 1,2-диметил-4-кетопергидро-1-пириндина (т. кип. 85—87° при 2 мм; n_D^{20} 1,4915) (X), растворенного в 10 мл абсолютного эфира. Реакционная смесь перемешивалась 40 мин. при охлаждении, 1 час при комнатной температуре и на следующий день 3 часа при температуре кипения эфира. Продукт был гидролизован водой (20 мл), эфирный слой отделен, водный слой насыщен твердой щелочью и экстрагирован эфиром. Объединенный эфирный раствор высушен сульфатом натрия и после отгонки эфира продукт разогнан в вакууме. Получено 9,2 г 1,2-диметил-4-фенил-4-оксипергидро-1-пириндина (XI) в виде густой жидкости с т. кип. 147—151° при 0,07 мм; n_D^{20} 1,5474; d_4^{20} 1,0613; найдено *MR* 73,24; вычислено *MR* 73,55.

Найдено %: С 78,56; 78,42; Н 9,38; 9,46
$C_{16}H_{23}ON$. Вычислено %: С 78,32; Н 9,44

1,2-Диметил-4-фенил-4-оксипергидро-6,7 (или 7,8)-бензохинолин (XIII или XIIIa)

В круглодонную колбу к фениллитию, приготовленному из 1,35 г металлического лития и 15 г бромбензола в 100 мл абсолютного эфира, при —12° и перемешивании, прибавлялось по каплям 9 г 1,2-диметил-4-кетопергидро-6,7- (или 7,8)-бензохинолина (т. кип. 142—143° при 3 мм; n_D^{20} 1,5210) (XII или XIIa) в 15 мл абсолютного эфира. Реакционная масса перемешивалась 1 час при охлаждении и на следующий день 3 часа при температуре кипения эфира, затем охлаждалась и разлагалась 20 мл воды. Эфирный слой отделялся, водный насыщался твердой щелочью, экстрагировался эфиром. Объединенный эфирный раствор высушивался сульфатом натрия, после отгонки эфира продукт разгонялся в вакууме. Получено 9,7 г 1,2-диметил-4-фенил-4-оксипергидро-6,7-(или 7,8)-бензохинолина (XIII или XIIIa) с т. кип. 167—172° при 0,02 мм, застывшего в стеклообразную массу в приемнике.

Найдено %: С 80,34; 80,39; Н 10,08, 9,89
$C_{21}H_{31}ON$. Вычислено %: С 80,45; Н 9,96

1,2-Диметил-4-оксидекагидрохинолин (XIV)

а) В круглодонную колбу помещались 24 г 1,2-диметил-4-кетодекагидрохинолина (т. кип. 107—108° при 4 мм; n_D^{20} 1,4980) в растворе 470 мл спирта. К раствору при непрерывном перемешивании в течение 1½ часа добавлялось небольшими кусочками 42 г металлического натрия, после чего реакционная масса перемешивалась еще 2 часа. Продукт подкислялся 20%-ной соляной кислотой (300 мл), выпавший осадок хлористого натрия отфильтровывался, промывался горячим спиртом; фильтрат упаривался в вакууме до объема 150—200 мл; основание выделялось твердой щелочью, экстрагировалось эфиром, высушивалось поташом и после отгонки эфира перегонялось в вакууме. Получено 15,4 г 1,2-диметил-4-оксидекагидрохинолина в виде бесцветной вязкой жидкости со слабым аминным запахом, с т. кип. 114—115,5° при 2 мм.

Найдено %: С 71,82; 72,07; Н 11,74; 11,50
$C_{11}H_{21}ON$. Вычислено %: С 72,07; Н 11,54
Найдено %: ОН 9,18 (по Чугаеву-Церевитинову)
$C_{11}H_{20}(OH)N$. Вычислено %: ОН 9,27

б) 7,9 г 1,2-диметил-4-кетодекагидрохинолина (т. кип. 107—108° при 3 мм; n_D^{20} 1,4980) в 50 мл спирта загружалось в автоклав и добавлялось 0,3 г Ni-катализатора. Вещество прогидрировалось при 150° и 90 атм в течение 30 мин. Катализатор отфиль-

тровывался, спирт отгонялся, остаток перегонялся в вакууме. Получено 5,7 г 1,2-диметил-4-оксидекагидрохинолина (XIV) в виде бесцветной вязкой жидкости с т. кип. 124—125,5° при 4 мм.

Найдено %: OH 9,03; 8,96 (по Чугаеву-Церевитинову)
$C_{11}H_{20}(OH)N$. Вычислено %: OH 9,27

Ацетат высокоплавкого изомера 1,2-диметил-4-фенил-4-оксидекагидрохинолина (XV)

а) Раствор 5 г высокоплавкого изомера 1,2-диметил-4-фенил-4-оксидекагидрохинолина (VII) (т. пл. 167,5 - 168°), 20 мл уксусного ангидрида и 20 мл пиридина нагревался с обратным холодильником 8 час при 140°. Пиридин и избыток уксусного ангидрида отгонялись в вакууме водоструйного насоса. К остатку добавлялось 20 мл насыщенного раствора поташа (до щелочной реакции), продукт экстрагировался эфиром и высушивался сульфатом магния. После отгонки эфира вещество полностью закристаллизовалось. Полученный таким образом ацетат высокоплавкого изомера 1,2-диметил-4-фенил-4-оксидекагидрохинолина после кипячения с активированным углем в бензоле и перекристаллизации из лигроина плавился при 122—123°:

Найдено %: C 75,85; 76,07; H 9,19; 9,17
$C_{19}H_{27}O_2N$. Вычислено %: C 75,71; H 9,02

Действием сухого хлористого водорода на эфирный раствор основания получен хлоргидрат ацетата 1,2-диметил-4-фенил-4-оксидекагидрохинолина, который после перекристаллизации из ацетона плавился при 241—242°.

Ацетат низкоплавкого изомера 1,2-диметил-4-фенил-4-оксидекагидрохинолина (XV)

Раствор 1 г фенилового спирта (т. пл. 112—114°) в 3 мл уксусного ангидрида и 3 мл пиридина нагревался при 140° в течение 5 час. Пиридин и уксусный ангидрид отгонялись, остаток разбавлялся 7 мл воды, насыщался поташом, продукт экстрагировался эфиром, высушивался сульфатом магния и после отгонки эфира жидкий остаток переводился в хлоргидрат. Полученный хлоргидрат, представлявший собой сначала масло, растиранием под абсолютным эфиром был превращен в порошок. После двукратного переосаждения из абсолютного спирта абсолютным эфиром получено 0,3 г кристаллов хлоргидрата с т. пл. 225—225,5°.

Найдено %: C 66,20; 66, 31; H 8,57; 8,46; Cl 10,16; 10,57
$C_{19}H_{28}O_2NCl$. Вычислено %: C 67,53; H 8,36; Cl 10,49

Пропионат высокоплавкого изомера 1,2-диметил-4-фенил-4-оксидекагидрохинолина (XVI)

а) Раствор 10 г фенилового спирта (VII) (т. пл. 167,5—168°) и 35 мл пропионового ангидрида и 35 мл пиридина нагревался с обратным холодильником при 140—150° 8 час. Пиридин и избыток ангидрида отгонялись, к остатку прибавлено 30 мл насыщенного раствора поташа, затем сухой поташ, продукт экстрагировался эфиром, высушивался сульфатом магния и после отгонки эфира переводился в хлоргидрат. Получено 10,5 г сырого хлоргидрата. После двукратного переосаждения из смеси абсолютного спирта и эфира выделено 7,5 г хлоргидрата пропионата 1,2-диметил-4-фенил-4-оксидекагидрохинолина с т. пл. 230—231°

Найдено %: C 68,35; 68,44; H 8,63; 8,60; Cl 9,95; 9,92
$C_{20}H_{30}O_2NCl$. Вычислено %: C 68,22; H 8,59; Cl 10,08

б) Раствор 1,4 г фенилового спирта (VII) (т. пл. 165—166,5°) в 15 мл пропионового ангидрида с каплей серной кислоты нагревался 4 часа при 100°. Пропионовый ангидрид отгонялся, остаток разбавлялся 2 мл воды, насыщался содой; основание экстрагировалось эфиром, высушивалось сульфатом магния и после отгонки эфира перегонялось в вакууме. Получено 0,8 г вязкой желтой жидкости с т. кип. 140° при 0,02 мм, закристаллизовавшейся при растирании. После двукратной перекристаллизации из лигроина получено 0,6 г кристаллов с т. пл. 165—166,5°. Смешанная проба с исходным фениловым спиртом депрессии температуры плавления не дала.

Пропионат низкоплавкого изомера 1,2-диметил-4-фенил-4-оксидекагидрохинолина (XVI)

Раствор 6,8 г фенилового спирта (VII) (т. пл. 113—115°) в 21 мл пропионового ангидрида и 16 мл пиридина нагревался 9 час. при 145—150°. Избыток пропионового ангидрида и пиридин отгонялись в вакууме водоструйного насоса; остаток разбавлялся 20 мл воды, насыщался поташом до кашицеобразной массы, основание тщательно экстрагировалось эфиром, высушивалось сульфатом магния и после отгонки переводилось в хлоргидрат. Образовавшийся маслообразный хлоргидрат растворялся в минимальном количестве абсолютного спирта и к раствору добавлялся абсолютный эфир до помутнения. После продолжительного стояния выпали кристаллы хлоргидрата низкоплавкого изомера пропионата 1,2-диметил-4-фенил-4-оксидекагидрохинолина с т. пл. 195—196° в количестве 1,3 г:

Найдено %: C 68,13; 68,17; H 8,63; 8,54
$C_{20}H_{30}O_2NCl$. Вычислено %: C 68,22; H 8,59

Бензойный эфир 1,2-диметил-4-этинил-4-оксидекагидрохинолина (XVII)

Раствор 7 г ацетиленового спирта (II) (т. кип. 129—131° при 3 мм) в 35 мл пиридина и 16 мл хлористого бензоила нагревался на кипящей водяной бане с обратным холодильником 4 часа. Избыток хлористого бензоила и пиридин отгонялись, к остатку добавлялся эфир; кристаллы не появились. Остаток растворялся в 30 мл воды, основание осторожно, при охлаждении, выделялось содой, экстрагировалось эфиром, нейтрализовалось углекислотой, высушивалось сульфатом магния. Остаток после отгонки эфира представлял темную смолу, в которой находились кристаллы. Последние извлечены и перекристаллизованы из бензола. Получено 0,39 г бензойного эфира 1,2-диметил-4-этинил-4-оксидекагидрохинолина с т. пл. 174—175°.

Найдено %: C 76,87; 76,82; H 8,32; 8,29
$C_{20}H_{25}O_2N$. Вычислено %: C 77,07; H 8,09

Остальная масса представляла собой неперегоняющуюся смолу. Хлоргидрат бензоата 1,2-диметил-4-этинил-4-оксидекагидрохинолина в кристаллическом состоянии получить не удалось.

Бензойный эфир 1,2-диметил-4-оксидекагидрохинолина (XVIII)

Раствор 4 г 1,2-диметил-4-оксидекагидрохинолина (XIV) (т. кип. 124—125,5° при 4 мм) в 10 мл хлористого бензоила насыщался газообразным хлористым водородом и нагревался при 100° в течение 5 час. Избыток хлористого бензоила отгонялся в вакууме водоструйного насоса на кипящей водяной бане. Остаток экстрагировался эфиром, после чего к нему было добавлено 12 мл воды и поташ. Основание экстрагировалось эфиром, высушивалось сульфатом магния и после отгонки эфира перегонялось. Получено 2,8 г бензойного эфира 1,2-диметил-4-оксидекагидрохинолина в виде очень вязкой жидкости с т. кип. 154—156° при 2 мм.

Найдено %: C 74,83; 74,67; H 8,31; 8,21
$C_{18}H_{25}O_2N$. Вычислено %: C 75,22; H 8,75

Хлоргидрат бензоата 1,2-диметил-4-оксидекагидрохинолина в кристаллическом виде получить не удалось.

1,2,9-Триметил-4-циан-4-оксидекагидрохинолин (XIX)

а) К 10 г 1,2,9-триметил-4-кетодекагидрохинолина (VIII) (т. кип. 103—104° при 3 мм; n_D^{20} 1,5020) прибавлялось 12 мл соляной кислоты (1 :1). и по охлаждении до 0° при перемешивании прибавлялось 4 г цианистого калия в 6 мл воды. Среда становится слабощелочной. Через несколько минут появились кристаллы. Реакционная масса перемешивалась еще 2 часа при комнатной температуре. Кристаллы экстрагировались эфиром, эфирный раствор высушивался сульфатом натрия. Эфир отгонялся. Остаток, представлявший густое масло, вскоре частично закристаллизовался. Получено 1,6 г кристаллов с т. пл. 102—107°. После перекристаллизации из ацетона т. пл. 118—120°. Маточник перегонялся, получено 4,9 г исходного пиперидона с т. кип. 102—105° при 3 мм; n_D^{23} 1,5000.

Анализ кристаллов с т. пл. 118—120°
Найдено %: N 12,60; 12,54
$C_{13}H_{22}ON_2$. Вычислено %: N 12,60

б) К 10 г 1,2,9-триметил-4-кетодекагидрохинолина (VIII) (т. кип. 103—104° при 3 мм; n_D^{20} 1,5020) прибавлялось 16 мл соляной кислоты (1 : 1). К раствору при 0° и

перемешивании прибавлялось 4 г цианистого калия. Перемешивание продолжалось $1^1/_2$ часа. Реакция среды кислая. В колбу добавлялся раствор поташа до нейтрализации, затем сухой поташ. Продукт экстрагировался эфиром, высушивался сульфатом натрия. Эфир отгонялся, остаток частично закристаллизовался, выделено 3,2 г кристаллов циангидрина с т. пл. 102—107°. Из маточника выделено еще 0,3 г кристаллов с т. пл. 102—107°. После перекристаллизации из ацетона вещество плавилось при 118—120°.

1,2,9-Триметил-4-окси-4-карбометоксидекагидрохинолин (XXI)

К 3 г циангидрина добавлено 15 мл концентрированной соляной кислоты. Раствор нагревался на кипящей водяной бане 10 час. Соляная кислота упарена в фарфоровой чашке на водяной бане. К сухому остатку прибавлялся абсолютный спирт. Осадок хлористого аммония отфильтрован. Спирт был отогнан, в остатке хлоргидрат 1,2,9-триметил-4-оксидекагидрохинолин-4-карбоновой кислоты (XX) в виде вязкой жидкости.

К хлоргидрату продукта омыления (XX) добавлено 20 мл абсолютного метилового спирта и при температуре кипения спирта в колбу в течение 2 час. пропускался сухой хлористый водород. Метанол и хлористый водород отгонялись в вакууме. К остатку, представлявшему собой густую темную жидкость, добавлялось 10 мл воды и поташ. Основание экстрагировано эфиром, высушено сернокислым натрием и после отгонки эфира получено 1,6 г кристаллического 1,2,9-триметил-4-окси-4-карбометоксидекагидрохинолина (XXI), который после двукратной перекристаллизации из ацетона плавился при 138—139°:

Найдено %: C 65,76; 65,56; H 9,93; 9,82
$C_{14}H_{25}O_3N$. Вычислено %: C 65,84; H 9,86

1,2,9-Триметил-4-карбометокси-4-бензоилоксидекагидрохинолин (XXII)

К 1 г оксиэфира (XXI) прибавлено 5 мл хлористого бензоила. Реакция велась на кипящей водяной бане 5 час. и 1 час при 130—140°. Хлористый бензоил отгонялся в вакууме водоструйного насоса на кипящей водяной бане. К темному, вязкому остатку прибавлялось 10 мл воды. Остатки хлористого бензоила экстрагировались эфиром. Основание выделено поташом и экстрагировано эфиром. Эфирный раствор высушивался сульфатом натрия. Эфир отгонялся, остаток закристаллизовался, после перекристаллизации из ацетона получено 0,15 г вещества с т. пл. 256—257°:

Найдено %: C 69,14; 69,15; H 7,95; 8,07
$C_{21}H_{29}O_4N$. Вычислено %: C 70,19; H 8,07

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы разнообразные спирты ряда декагидрохинолина, пергидро-1-пириндина и пергидробензохинолина.
2. Получено шесть сложных эфиров, относящихся к декагидрохинолиновому ряду.
3. Синтезирован 1, 2, 9-триметил-4-циан-4-оксидекагидрохинолин, отвечающая ему оксикислота и ее эфиры.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
26. IV.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров, Л. И. Ухова, В. А. Руденко, Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 498 (1953).
2. И. Н. Назаров, В. Я. Райгородская, Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 631 (1948).
3. K. Campbell и др., J. Am. Chem. Soc. 60, 2882 (1938); E. R. Jones, F. Sondheimer, J. Chem. Soc. 615 (1949); J. Heilnbron, E. R. Jones и др., J. Chem. Soc. 2028 (1949); G. W. Cheeseman, J. Heilbron и др. J. Chem. Soc. 1516 (1949); W. Oroshnik, A. D. Mebane, J. Am. Chem. Soc. 71, 2062 (1949).
4. O. Eisleb, Ber. 74, 1433 (1941); герм. пат. 695216 (C. 1941, 1, 927).
5. K. Jensen, T. Lundquist, E. Rekling и др., Dansk Tids. Farm. 17, 173 (1943) (C. 1944, 1, 297); Датск. пат. 60592 [C. A. 40, 4086 (1946)]
6. A. Ziering, J. Lee, J. Org. Chem. 12, 911 (1947).
7. H. Kägi, K. Miescher, Helv. Chim. Acta 32, 2489 (1949).
8. И. Н. Назаров, В. Я. Райгородская, В. А. Руденко, Изв. АН СССР, ОХН, № 5, 504 (1949).
9. A. Spassow, Org. Synth. 20, 21 (1940).
10. И. Н. Назаров, В. А. Руденко, Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 610 (1948).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1953, № 4

С. Р. РАФИКОВ, В. В. КОРШАК, Г. Н. ЧЕЛНОКОВА

ИЗ ОБЛАСТИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 55. О ПРИМЕНЕНИИ РЕАКЦИЙ МЕЖДУЦЕПНОГО ОБМЕНА В ПРОЦЕССАХ ЛИНЕЙНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

В ряде предыдущих работ нашей лаборатории [1] было показано, что еакция линейной поликонденсации является весьма сложным равновесным процессом, включающим как реакции синтеза, так и реакции деструкции. Iами было также установлено на примере полиэфиров [2] и полиамидов 3], что реакция линейной поликонденсации приводит к образованию проуктов, отличающихся сравнительно низкой степенью полидисперсности противоположность тому, что предусматривалось механическими теориями Флори [4] и Шульца [5]. Главной причиной выравнивания величины цепей образующегося полимера являются обменные реакции между растущими цепями полимера — реакции междуцепного обмена, которые заключаются во взаимодействии друг с другом цепей различной длины как за счет активных концевых групп, так и за счет связей между отдельный структурными звеньями макромолекул. В общем виде эти два типа реакций могут быть изображены следующими схемами:

Для полиэфиров.

$$\mathrm{H\,(ORO-COR'CO)_x\,OH + H\,(ORO-COR'CO)_y\,OH \rightleftarrows}$$
$$\mathrm{\rightleftarrows H\,(ORO-COR'CO)_m\,OH + H\,(ORO-COR'CO)_n\,OH.} \quad \text{(I)}$$

Для полиамидов

$$\mathrm{H\,(NHRNH-COR'CO)_x\,OH + H\,(NHRNH-COR'CO)_y\,OH \rightleftarrows}$$
$$\mathrm{\rightleftarrows H\,(NHRNH-COR'CO)_m\,OH + H\,(NHRNH-COR'CO)_n\,OH.} \quad \text{(Ia)}$$

где $m + n = x + y$.

Реакции, изображенные на схемах (I) и (Ia), протекают для данных классов соединений по механизму ацидолиза, алкоголиза и аминолиза за счет взаимодействия одной из концевых групп реагирующих молекул со сложноэфирной, амидной и т. п. связью другой молекулы.

Однако, как это было показано на ряде примеров, реакция междуцепного обмена может протекать также по механизму переэтерификации, переамидирования и т. д. за счет взаимодействия сложноэфирных, амидных и т. п. связей одной молекулы с такими же связями другой молекулы, как это показано на схемах (II) и (IIa):

$$\mathrm{H\,(ORO-COR'CO)_x - \vdots - (OROCOR'CO)_y\,OH\, +}$$
$$\mathrm{+\,HO\,(COR'CO-ORO)_m - \vdots - (COR'CO-ORO)_n\,H \rightleftarrows} \quad \text{(II)}$$
$$\mathrm{\rightleftarrows H\,(ORO-COR'CO)_x - (OROCOR'CO)_m\,OH\, +}$$
$$\mathrm{+\,HO\,(COR'CO-ORO)_y - (COR'CO-ORO)_n\,H,}$$

где $x + y \neq x + m$.

$$\begin{gathered}\mathrm{H(NHRNH-COR'CO)}_x - \vdots - \mathrm{(NHRNH-COR'CO)}_y\,\mathrm{OH}\, + \\ + \mathrm{HO(COR'CO-NHRNH)}_m - \vdots - \mathrm{(COR'CO-NHRNH)}_n\mathrm{H} \rightleftarrows \\ \rightleftarrows \mathrm{H(NHRNH-COR'CO)}_x - \mathrm{(NHRNH-COR'CO)}_m\,\mathrm{OH}\, + \\ + \mathrm{HO(COR'CO-NHRNH)}_y - \mathrm{(COR'CO-NHRNH)}_n\,\mathrm{H}.\end{gathered} \qquad \text{(IIa)}$$

В ряде предыдущих работ было показано, что ацидолиз, аминолиз и алкоголиз приводят к деструкции полиамидов и полиэфиров благодаря разрыву сложноэфирных и амидных связей под влиянием свободных карбоксильных [6, 7, 8], амино-[8] или гидроксильных групп [9], а также сложноэфирных связей других молекул [10]. Кинетика этих обменных реакций на примере низкомолекулярных эфиров, спиртов и кислот была изучена весьма подробно [11].

Целью данной работы явилось экспериментальное доказательство изображенных выше схем реакций междуцепного обмена на таких примерах, в которых алкоголиз, ацидолиз и аминолиз должны привести не к деструкции, а к синтезу полиэфиров и полиамидов с вполне определенной степенью гетерогенности, соответствующей поликонденсационному равновесию.

Синтез полиэфиров при помощи реакции алкоголиза нами изучался на нескольких примерах. Так, оказалось, что образование полиэтиленадипината протекает успешно при взаимодействии этиленгликоля с диалкильными эфирами адипиновой кислоты (дибутиловым и диэтиловым):

$$\begin{gathered} x\mathrm{ROCO(CH_2)_4COOR} + x\mathrm{HOCH_2CH_2OH} \rightarrow \\ \rightarrow \cdots - \mathrm{CO(CH_2)_4CO-OCH_2CH_2O} - \cdots + (2x-1)\,\mathrm{ROH} \end{gathered} \qquad \text{(III)}$$

Эта реакция идет с большей скоростью в присутствии кислых и щелочных катализаторов, но протекает с заметной скоростью и в их отсутствие. Нами был получен также полиэфир указанного типа при длительном нагревании дигликолевого эфира адипиновой кислоты:

$$\begin{gathered} x\mathrm{HOCH_2CH_2OCO(CH_2)_4COOCH_2CH_2OH} \rightleftarrows \\ \rightleftarrows \cdots - \mathrm{OCH_2CH_2O-CO(CH_2)_4CO} - \cdots + x\mathrm{HOCH_2CH_2OH} \end{gathered} \qquad \text{(IV)}$$

Взаимодействие цепей полиэфира между собой было проверено нами также путем изучения фракционного состава полиэфиров, полученных различными методами. Один из них (образец № 30) получался нагреванием адипиновой кислоты с этиленгликолем при обычных условиях поликонденсации. Другой образец № 31 был получен в результате длительного нагревания (42 час.) узкой фракции полиэфира № 30 с молекулярным весом 1100.

Оба образца полиэфира были разделены на узкие фракции методом дробного осаждения [12]. На фигуре показаны кривые распределения полиэфира № 30 и 31 по молекулярному весу. Как видно из фигуры, кривые распределения обоих образцов сходны между собой, несмотря на то, что образец № 30 получен поликонденсацией исходных веществ, а образец № 31 — в результате междуцепного обмена внутри узкой фракции полиэфира, которая условно обозначена на фигуре пунктирными линиями. Некоторый сдвиг максимума объясняется частичным повышением степени завершенности реакции. Следовательно, реакция междуцепного обмена приводит к образованию поликонденсата, степень полидисперсности которой соответствует равновесному состоянию.

Алкоголиз цепей амидов под влиянием гидроксильных групп в отсутствие катализаторов не происходит. Это подтверждается тем, что при длительном нагревании диамида адипиновой кислоты с этиленгликолем в условиях поликонденсации образование полиэфиров не наблюдается. На-

оборот, аминолиз сложноэфирной связи протекает легко и приводит к образованию полиамидов. Этот факт был нами установлен при изучении взаимодействия дибутиладипината с гексаметилендиамином. При нагревании гексаметилендиамина с избытком дибутиладипината происходит образование полиамидов, на концах цепи которых находятся бутокси-группы:

$$(x+1)\,C_4H_9O-CO\,(CH_2)_4\,CO-OC_4H_9 + xH_2N\,(CH_2)_6\,NH_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow C_4H_9O-CO\,(CH_2)_4\,CO-[NH\,(CH_2)_6\,NHCO\,(CH_2)_4\,CO]_x\,OC_4H_9 + 2C_4H_9OH \qquad (V)$$

Синтез полиамидов за счет ацидолиза амидных связей протекает гладко в отсутствие катализаторов. Так, при нагревании N,N′-диацетилгексаметилендиамина с адипиновой кислотой в условиях поликонденсации происходит образование полигексаметиленадипамида с отщеплением уксусной кислоты:

$$xCH_3CO-NH\,(CH_2)_6\,NH-COCH_3 + xHOCO\,(CH_2)_4\,COOH \rightleftarrows$$
$$\rightleftarrows \cdots-NH\,(CH_2)_6\,NH-CO\,(CH_2)_4\,CO-\cdots + (2x-1)\,CH_3COOH \qquad (VI)$$

Междуцепной обмен за счет реакции переамидирования (схема IIa) протекает быстро лишь в присутствии катализатора. Нами было найдено, что диэтиловый эфир адипиновой кислоты не реагирует с N,N′-диацетилгексаметилендиамином в обычных условиях реакции поликонденсации при температуре 200—210°, а в присутствии водного раствора *p*-толуолсульфокислоты в этих же условиях происходит взаимодействие с образованием полиамида и с отщеплением этилацетата.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез дигликолевого эфира адипиновой кислоты

7,2 г (0,05 мол.) адипиновой кислоты смешаны с 17,4 г (0,28 мол.) этиленгликоля и смесь нагревалась в условиях реакции поликонденсации 9 час. при 180°. Через известные промежутки времени брались пробы, в которых определялись карбоксильные группы. Реакция прекращена, когда вступили в реакцию 99,5% карбоксильных групп. Отогналось 3,4 г смеси воды с гликолем. Далее из реакционной колбы при 150° и остаточном давлении 2 мм отогналось 8,0 г дестиллата. Общее количество отогнанного дестиллата — 11,4 г, из которых 1,8 г воды и 9,6 г непрореагировавшего этиленгликоля с т. кип. 195—196°. Остаток в колбе — вязкая жидкость 11,5 г, не кипит в вакууме (2 мм) при нагревании до 250°. Плохо растворима в бензоле, хорошо — в спирте.

10 г продукта растворены в 30 мл спирта, раствор разбавлен 100 мл воды. Наверх всплывает маслянистый слой полиэфира, который слит и при стоянии застывает в мазеобразный белый продукт с т. пл. 26—29° (1,1 г). Водно-спиртовой раствор упаривался до постоянного веса в вакууме при 10 мм и 56°.

Найдено %: H 7,35; 7,40; C 51,61; 54,68;
$C_{10}H_{18}O_6$. Вычислено %: H 7,73; C 51,27
Найдено кислотное число 1,5

Определение гидроксильных групп по Верлею [13]

В глухом опыте на титрование 20 мл ацетилирующей смеси пошло 35,2 мл 0,1 *N* щелочи ($K_{щ}$=1,05). На титрование 0,1692 г продукта пошло 22,26 мл щелочи. На титрование 0,1748 г продукта пошло 21,0 мл щелочи, что соответствует числовому молекулярному весу 226 и 230 соответственно.

Найдено: *M* 230
$C_{10}H_{18}O_6$. Вычислено: *M* 232

Таким образом, по элементарному анализу и молекулярному весу полученный продукт соответствует дигликолевому эфиру адипиновой кислоты.

Реакция алкоголиза сложных эфиров

Синтез полиэфира из дигликолевого эфира адипиновой кислоты. 7 г дигликолевого эфира нагревались в условиях поликонденсации в течение 4 час. при 180° и 10—12 мм. В процессе нагревания медленно отгоняется тяжелая жидкость, которая оказалась этиленгликолем. Количество отгона — 1,7 г. Остаток застывает в белую твердую массу с т. пл. 38—40°. Вязкость раствора в бензоле 8,6 г/л; $\eta_{уд}$ 0,084; $[\eta]$ 0,0097; M 1800.

Реакция взаимодействия диэтилового и дибутилового эфиров адипиновой кислоты с этиленгликолем. Эквимолекулярные количества диалкиладипината и этиленгликоля нагревались в условиях реакции поликонденсации в присутствии катализаторов или без них.

В качестве катализаторов применялись *p*-толуолсульфокислота или этилат натрия, взятые в количестве 1% от суммарного веса исходных веществ. Количество выделяющегося при реакции спирта определялось путем последовательного улавливания в градуированном приемнике и в трубках со свежепрокаленным хлористым кальцием. Потери спирта для данного прибора по результатам проверки на чистом спирте составляют 0,05—0,06 г. Результаты опытов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Синтез полиэфиров из диалкиладипинатов и этиленгликоля

№ опыта	Исходные вещества		Условия реакции		Степень завершенности реакции	Молекулярный вес*	Примечание
	Количество этиленгликоля в г	Количество эфира в г	температура в °C	время в час			
1	5,0	Диэтиладипинат 16,2	160—90	5	0,32	460	Без катализатора
2	3,25	» 10,6	160—90	5	0,63	900	1% *p*-толуолсульфокислоты
3	3,1	» 10,1	170—95	7	0,73	1260	1% этилата натрия
4	3,1	» 10,1	160—95	6	0,73	1250	То же
5	3,1	Дибутиладипинат 12,9	180—200	6	0,50	700	» »

* Молекулярный вес по вязкости определялся для всех образцов после промывки водой, а затем этиловым эфиром и высушивания до постоянного веса. Производилось измерение вязкости бензольных растворов.

Аминолиз сложных эфиров

Реакция взаимодействия дибутиладипината с гексаметилендиамином. 4,6 дибутиладипината (0,01 г-мол. + 75% избытка) и 1,16 г гексаметилендиамина (0,01 г-мол.) нагревались в колбе Кляйзена в течение 3 час. при температуре бани 225—230°. Реакция начинается при 180° и практически отгонка бутилового спирта прекращается после 3 час. Температура за первый час повышалась до 225°. Отгон (1 г) состоит из бутилового спирта

с содержанием некоторого количества свободного основания, которое определялось титрованием серной кислотой в присутствии метилоранжа. Расход 0,1 *N* серной кислоты — 0,6 мл/г. Количество диамина в отгоне 0,007 г, что составляет 0,6% от взятого диамина.

Продукт реакции — белая аморфная масса с т. пл. 190—200°; не растворим в воде и эфире. При кипячении с абсолютным метанолом растворяется ~40% общей массы. Остаток растворим только в фенолах и муравьиной кислоте и высаживается из них, соответственно, спиртом и водой; т. пл. 205—207°.

Найдено %: N 9,04; 8,89
$C_{50}H_{92}O_{10}N_6$. Вычислено %: N 8,98;
Найдено %: H 10,31; 10,22; C 63.95; 63,93
$C_{50}H_{92}O_{10}N_6$. Вычислено %: H 9,92; C 64,05

Молекулярный вес по элементарному составу 936. Молекулярный вес, определенный по вязкости раствора в *m*-крезоле, 1000. Таким образом, по элементарному составу продукт реакции соответствует полиамиду, содержащему 3 остатка гексаметилендиамина, 4 остатка адипиновой кислоты и 2 бутоксигруппы, т. е. полиамиду со степенью поликонденсации 7.

Из спиртового экстракта продукта реакции при охлаждении выпадает белый аморфный порошок, который после перекристаллизации из 95%-ного спирта плавится при 108—112°. Многократная перекристаллизация из спирта на температуру плавления не влияет.

Средний молекулярный вес по формуле 585. Молекулярный вес, определенный по вязкости раствора в *m*-крезоле, 630.

Ацидолиз амидов

Взаимодействие N,N′-диацетилгексаметилендиамина с адипиновой кислотой. 4 г (0,02 мол.) N,N′-диацетилгексаметилендиамина с т. пл. 124—125° и 2,93 г (0,02 мол.) адипиновой кислоты нагревались в колбе Кляйзена в атмосфере сухого и очищенного от кислорода азота в течение 2 час. при 180—200° и 2 часа при 210—215°. В процессе реакции отгонялось 0,25 г уксусной кислоты. Остаток в колбе быстро застывает в белую массу с т. пл. 145—147°. После измельчения и многократной промывки водой и высушивания белый порошок плавится при 242—245°. Количество 4,6 г. Смешанная проба с полигексаметиленадипамидом плавится при 243—246°. Удельная вязкость раствора при концентрации 7,2 г/л 0,16; молекулярный вес 2600.

Реакция N, N′-диацетилгексаметилендиамина с диэтиладипинатом. 1. 3,4 г N, N′-диацетилгексаметилендиамина с т. пл. 124—125° нагревались в токе азота с 3,5 г диэтиладипината с т. пл. 102—104°/3 мм и кислотным числом 0,004 в течение 4 час. при 200—210°. Происходит частичное потемнение реакционной смеси. В приемнике для отгоняющейся жидкости ничего не конденсируется, но чувствуется запах уксусной кислоты. Убыль веса реакционной смеси 0,1 г. Продукт плавится при 110—116°; после перекристаллизации из сухого бензола выделено 3,1 г белого кристаллического вещества с т. пл. 124—125°. Смешанная проба с исходным диацетилгексаметилендиамином плавится при 124—125°.

2. Опыт повторен с тем изменением, что перед нагреванием в реакционную колбу добавлен раствор 0,1 г *p*-толуолсульфокислоты в 1 мл воды. В процессе реакции отогналось 1,4 г жидкости с запахом этилацетата, которая, однако, не расслаивалась от воды. Остаток в колбе — твердый белый продукт с т. пл. 140—150°. После многократной промывки водой выделено 3,5 г белого порошка с т. пл. 244—247°, который оказался полиамидом, но ближе не исследовался.

Реакция алкоголиза амидов. 14,4 г (0,1 мол.) высушенного до постоянного веса диамида адипиновой кислоты с т. пл. 220° помещались в кругло-

донную колбу, добавлялись 31 г тщательно высушенного этиленгликоля. Смесь нагревалась с обратным холодильником в течение 3 час. при 200°. Затем охлаждалась и добавлялось 50 мл абсолютного спирта. Выпавший твердый осадок отделен, промыт на фильтре абсолютным спиртом и высушен до постоянного веса. Количество 14,1 г; т. пл. 219—220°. Смешанная проба с исходным диамидом плавится при 219—220°.

Синтез полиэфира № 30

58,0 г адипиновой кислоты и 24,8 г этиленгликоля (1% избытка против эквимолекулярного количества) нагревались в токе сухого азота в течение 6 час. 20 мин. при 160° и 1 час. 30 мин. при 180°. В процессе реакции отогналось 12,5 г воды. Остаток в колбе — белое твердое вещество с т. пл. 40—41°; хорошо растворяется в бензоле, хлороформе и диоксане. Количество 70 г. Степень завершенности реакции по количеству выделившейся воды $p = 0{,}87$. Молекулярный вес по воде $M_ч = 770$. Молекулярный вес криоскопическим методом в бензоле $M_ч = 730$. Удельная вязкость бензольного раствора при концентрации 10,32 г/л $\eta_{уд} = 0{,}0575$. Молекулярный вес по вязкости 1070.

Таблица 2

Фракционный состав полиэфира № 30

№ фракций	Вес фракции	Потери в г	Общий вес в г	Молекулярный вес
I	0,98	0,19	1,17	1430
II	1,25	0,19	1,44	1260
III	1,18	0,28	1,46	1220
IV	3,25	0,66	3,91	1120
V	1,43	0,34	1,77	860
VI	0,16	—	0,16	500
Нефракционированный	8,25	1,66	9,91	1070
Вычислено из суммы фракций *	—	—	—	1130

* Вычисление среднего молекулярного веса неразделенной смеси производилось по формуле: $M_в = \Sigma f_x M_x$, где f_x — весовая доля отдельных фракций; M_x — мол. вес этих фракций.

Фракционирование полиэфира № 30

1. 10 г. полиэфира растворены в 500 мл сухого бензола и из этого раствора путем дробного осаждения легким петролейным эфиром выделены 6 фракций по ранее описанному методу [12]. Результаты фракционирования приведены в табл. 2 и на фигуре.

2. 47 г полиэфира № 30 были подвергнуты разделению на фракции вышеуказанным способом. Одна из полученных фракций с молекулярным весом 1100 в количестве 16 г подвергалась повторному освобождению от низкомолекулярной и высокомолекулярной примесей и таким образом была выделена фракция с средним молекулярным весом 1100 в количестве 10,85 г.

Дальнейшая попытка отделения низкомолекулярных и высокомолекулярных примесей от этой фракции результатов не дала.

Получение полиэфира № 31

10,15 г фракции полиэфира № 30 с молекулярным весом 1100 нагревались в запаянной трубке в течение 42 час. при температуре 170°. Продукт реакции внешне не отличался от исходного полиэфира.

9,5 г полученного таким образом полиэфира растворены в 500 мл бензола и дробным осаждением петролейным эфиром выделены 6 фракций. Результаты приведены в табл. 3. Кривая распределения фракций с различным молекулярным весом приведена выше на фигуре.

Таблица 3

Фракционный состав полиэфира № 31

№ фракций	Вес фракции в г	Потери в г	Общий вес в г	Молекулярный вес
I	1,10	0,28	1,38	1550
II	1,22	0,23	1,45	1320
III	1,33	0,19	1,52	1290
IV	3,06	0,57	3,63	1150
V	0,89	0,34	1,23	750
VI	0,17	—	0,17	450
Нефракционированный	7,77	1,61	9,38	1200
Вычислено из суммы фракций	—	—	—	1190

ВЫВОДЫ

1. Изучены реакции междуцепного обмена в соединениях с амидной и сложноэфирной связью, приводящие к синтезу полиэфиров и полиамидов.

2. Показано, что сложноэфирные связи под влиянием свободных гидроксильных, карбоксильных и аминогрупп подвергаются обменным реакциям по типу реакций алкоголиза, ацидолиза и аминолиза. Амидные связи разрываются лишь под влиянием аминных и карбоксильных групп и устойчивы к действию гидроксильных групп.

3. Найдено, что обменная реакция диэтиладипината с диацетилгексаметилендиамином в отсутствие катализаторов не протекает и имеет место лишь в присутствии кислого катализатора.

4. Показано, что узкая фракция полиэфира при длительном нагревании претерпевает сильное изменение за счет реакции междуцепного обмена, в результате которой образуется более гетерогенный продукт, кривая распределения которого аналогична распределению в исходном нефракционированном полиэфире, полученном при поликонденсации адипиновой кислоты и этиленгликоля.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
4.IV.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков, В. А. Замятина, Исследования в области высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М.— Л., 1949, стр. 3.
2. С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, Г. Н. Челнокова, ДАН 57, 357 (1947); Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 642 (1948).
3. В. В. Коршак, В. А. Замятина, ДАН 59, 909 (1948); Изв. АН СССР, ОХН, № 4, 412 (1948).
4. P. Flory, J. Am. Chem. Soc. 58, 1877 (1936).
5. G. W. Schulz, Z. phys. Chem. A. 182, 127 (1938).
6. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков, ДАН 48, 36 (1945).
7. В. В. Коршак, В. В. Голубев, Изв. АН СССР, ОХН, № 4, 379 (1949).
8. В. В. Коршак, В. А. Замятина, Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 609 (1945).
9. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 756 (1951).
10. Д. Н. Курсанов, В. В. Коршак, В. С. Виноградова, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 140 (1953).
11. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 63 (1951); № 2, 179; № 3, 334 (1951).
12. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков, Синтез и исследование высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М.— Л., 1949, стр. 340.
13. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков, там же, стр. 357.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1953, № 4

В. В. КОРШАК и Н. Г. МАТВЕЕВА

ИЗ ОБЛАСТИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 59. О СТЕРЕОХИМИИ α-МЕТИЛСТИРОЛОВ В СВЯЗИ С ИХ СПОСОБНОСТЬЮ К ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Как мы показали в предыдущем сообщении, наличие заместителей мета- и параположении в молекуле стирола не вызывает появления пространственных затруднений для процесса полимеризации, точно так же как и наличие одного заместителя в ортоположении к винильной группе 1]. Даже такой большой заместитель, как изопропильная группа, как то мы наблюдали на примере полученного нами 2, 4, 5-триизопропилстирола [1], не препятствует полимеризации. Но если в ортоположении находятся два заместителя, то их влияние сказывается гораздо определеннее. Мы установили, что существенна и природа этих заместителей; так, в случае метоксильной группы, как мы это выяснили на примере 2,6-диметоксистирола [1], благодаря ее легкому вращению и малому размеру атома кислорода, не возникает пространственных препятствий и этот стирол легко полимеризуется, в то время, когда этим заместителем является метильная группа, как это мы наблюдали на примере 2,6-диметил-4-третичного бутилстирола [2], возникают большие пространственные препятствия для процесса радикальной полимеризации и стирол практически теряет эту способность, сохраняя, однако, способность к ионной полимеризации.

Наличие пространственных препятствий у ортодизамещенных стиролов было весьма интересно сочетать с влиянием заместителей, находящихся в винильной группе. Некоторые дизамещенные несимметричные этилены были изучены нами ранее и при этом удалось установить, что возникающие в этом случае пространственные препятствия оказываются существенными только в случае таких больших заместителей, как фенильная или циклогексильная группа [3].

В данном исследовании мы поставили своей целью исследовать стереохимические факторы на примере некоторых замещенных в положении 2,6-α-метилстиролов. С этой целью нами были синтезированы 2,6-диметокси-α-метилстирол и 2,6-диметил-4-третичный бутил-α-метилстирол и исследована их способность к полимеризации. 2,6-Диметокси-α-метилстирол был получен в результате длинного ряда превращений, показанных на следующей схеме (см. стр. 752).

Исходным продуктом являлся 7-окси-4-метилкумарин, который был получен из резорцина и ацетоуксусного эфира в присутствии концентрированной серной кислоты. Ацетилирование 7-окси-4-метилкумарина до 7-ацетокси-4-метилкумарина, перегруппировка по Фрису и гидролиз продукта перегруппировки приводит к получению 2-ацетилрезорцина. Метилирование 2-ацетилрезорцина диметилсульфатом приводит к образованию 2-ацетилдиметоксирезорцина. Последний при действии метилмагнийиодида был превращен в 2,6-диметоксифенилдиметилкарбинол, который сразу же дегидратируется, превращаясь в 2,6-диметокси-α-метилстирол, представляющий собой жидкость с т. кип. 136—138° при 26 мм рт. ст.

$$\text{HO, OH (резорцин)} \xrightarrow[H_2SO_4]{CH_3COCH_2COC_2H_5} \text{HO–C}_6\text{H}_3\text{–O–CO–CH=CCH}_3 \xrightarrow[NaOH]{(CH_3CO)_2O}$$

$$\longrightarrow \text{CH}_3\text{COO–C}_6\text{H}_3\text{–O–CO–CH=CCH}_3 \xrightarrow{AlCl_3} \text{HO, CH}_3\text{CO–C}_6\text{H}_2\text{–O–CO–CH=CCH}_3 \xrightarrow{NaOH}$$

$$\longrightarrow \text{HO–C}_6\text{H}_3(\text{COCH}_3)\text{–OH} \xrightarrow[NaOH]{(CH_3)_2SO_4} \text{CH}_3\text{O–C}_6\text{H}_3(\text{COCH}_3)\text{–OCH}_3 \xrightarrow[Mg]{CH_3J}$$

$$\longrightarrow \left[\text{CH}_3\text{O–C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3\text{C(OH)CH}_3)\text{–OCH}_3\right] \xrightarrow[-H_2O]{} \text{CH}_3\text{O–C}_6\text{H}_3(\text{C(CH}_3)\text{=CH}_2)\text{–OCH}_3$$

2,6-Диметил-4-третичный бутил-α-метилстирол был получен из 2,6-диметил-4-третичного бутилацетофенона по схеме:

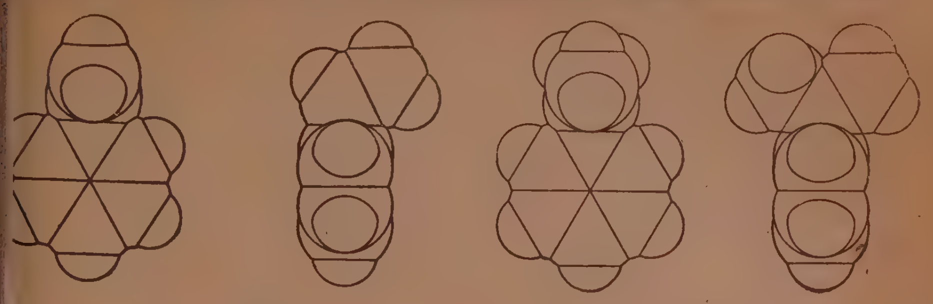
$$\text{CH}_3\text{–C}_6\text{H}_2(\text{COCH}_3)(\text{C(CH}_3)_3)\text{–CH}_3 \xrightarrow[Na]{CH_3J} \left[\text{CH}_3\text{–C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3\text{C(CH}_3)\text{–OH})(\text{C(CH}_3)_3)\text{–CH}_3\right] \xrightarrow[-H_2O]{} \text{CH}_3\text{–C}_6\text{H}_2(\text{C(CH}_3)\text{=CH}_2)(\text{C(CH}_3)_3)\text{–CH}_3$$

Исходный 2,6-диметил-4-третичный бутилацетофенон обрабатывался иодистым метилом и металлическим натрием по способу Шорыгина [5] и превращался в 2,6-диметил-4-третичный бутилфенилдиметилкарбинол, который при выделении дегидратировался, образуя 2,6-диметил-4-третичный бутил-α-метилстирол, представляющий жидкость, кипящую при 124—125° при 3 мм рт. ст. Наши попытки получить этот продукт при помощи метилмагнийиодида не привели к успеху, так как оказалось, что 2,6-диметил-4-третичный бутилацетофенон с метилмагнийиодидом совершенно не реагирует и после реакции возвращается в неизмененном виде. Поэтому только при помощи реакции Шорыгина удалось преодолеть эти пространственные препятствия.

Полученные α-метилстиролы были подвергнуты различной обработке с целью нахождения способов их полимеризации. Они нагревались при 200° в течение 250 час., нагревались также длительное время с добавкой перекиси бензоила, подвергались действию хлористого алюминия и освещались продолжительное время ультрафиолетовым светом кварцевой лампы. Однако ни в одном случае не было обнаружено никаких признаков полимеризации. На этом основании пришлось сделать вывод о полном отсутствии способности полимеризоваться у этих α-метилстиролов.

Если рассмотреть стереохимические модели стирола и α-метилстирола, которые изображены на фиг. 1 и 2, то легко увидеть, что наличие метильной

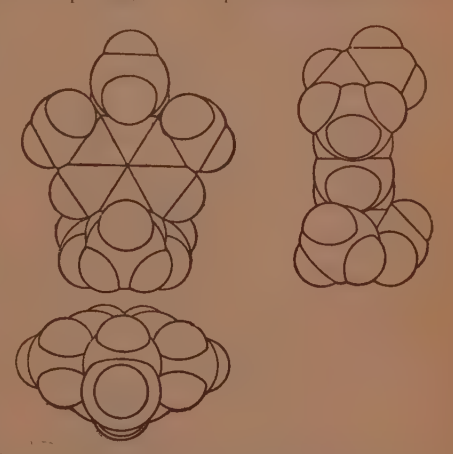
руппы в α-положении приводит к возникновению значительных пространтвенных препятствий для процесса полимеризации. В результате этого меет место потеря способности к радикальной полимеризации. Однако



Фиг. 1. Стирол

Фиг. 2. α-Метилстирол

еще сохраняется способность к ионной полимеризации под влиянием хлористого алюминия, фтористого бора и других катализаторов. В этом отношении α-метилстирол имеет большое сходство с 2,6-диметил-4-третичным бутилстиролом, у которого пространственные препятствия, вызываемые наличием двух метильных групп в ортоположении, также приводят к потере способности к радикальной полимеризации, но еще сохраняется способность к ионной полимеризации, как это было установлено нами в одной из предыдущих работ [2]. На фиг. 3 приведена стереохимическая модель 2,6-диметил-4-третичного бутилстирола, на которой хорошо видно, насколько значителен эффект блокирования, вызываемый двумя метильными группами.

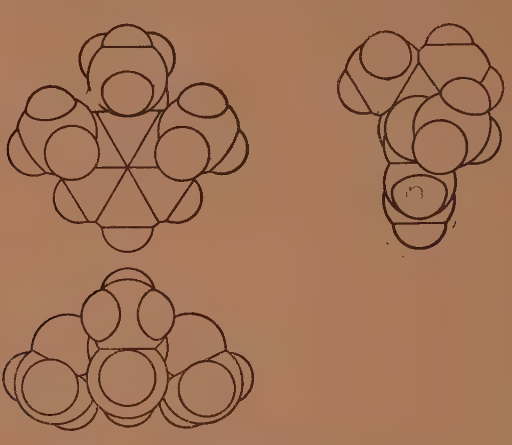


Фиг. 3. 2,6-Диметил-4-третичный бутилстирол

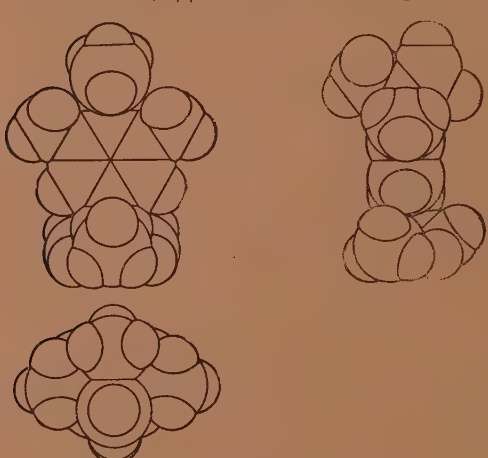
То обстоятельство, что у этих соединений еще сохранилась способность к ионной полимеризации, мы объяснили тем различием, какое имеется между силами полярными и неполярными, так как известно, что полярные силы ослабевают с изменением расстояния, как $^1/r^3$, в то время как силы неполярные изменяются, как $^1/r^{10}$, где r — расстояние между частицами. Следовательно, полярные силы, возникающие при ионной полимеризации, действуют на большем расстоянии, чем неполярные, возникающие при радикальной полимеризации, поэтому и неудивительно, что пространственные препятствия, легче преодолеваются в случае ионной полимеризации [2].

Если сопоставить с рассмотренными двумя соединениями синтезированные нами 2,6-диметокси-α-метилстирол и 2,6-диметил-4-третичный бутил-α-метилстирол, пространственные модели которых изображены на фиг. 4 и 5, то легко заметить, что у этих соединений пространственные препятствия возрастают во много раз. Это происходит вследствие совмещения эффекта экранирования и эффекта блокирования, вызываемых обоими заместителями. В результате этого пространственные препятствия становятся столь большими, что их уже не может преодолеть не только свободный радикал, но и ион, существующий в ионной полимеризации.

Таким образом, на примере этих двух замещенных в ортоположени α-метилстиролов мы можем сделать вывод, что даже такой небольшой за местител, как метильная группа, может создать весьма большие прост ранственные препятствия для полимеризации дважды замещенного эти лена, если второй заместитель будет дизамещенная в ортоположении фе нильная группа. Следовательно стереохимические факторы, как это мы по



Фиг. 4. 2,6-Диметокси-α-метилстирол



Фиг. 5. 2,6-Диметил-4-третичный бутил-α-метилстирол

казали ранее, могут оказаться затрудняющими полимеризацию не только в случае тетразамещенных этиленов [4] или дизамещенных этиленов с двумя большими заместителями [3], но и у дизамещенных этиленов с одним небольшим и вторым большим и разветвленным заместителем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2,6-Диметил-4-третичный бутил-α-метилстирол. В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, помещают 100 г 2,6-диметил-4-третичного бутилацетофенона, 210 г иодистого метила и 48 г натриевого песка в 250 мл серного эфира. Так как начало реакции обычно несколько задерживается, то для устранения этого добавляют 1 мл этилового спирта. Когда реакция начинает затихать, колбу нагревают на водяной бане в течение одного часа и после этого оставляют стоять на ночь. Затем эфир-

ный слой со взвешенным алкоголятом осторожно сливают с металлического натрия, оставшийся натрий несколько раз встряхивают с эфиром и взвесь алкоголята с эфиром сливают. Эфирные вытяжки соединяют вместе и алкоголят разлагают водой. Эфирный слой отделяют в делительной воронке, промывают водой, затем разбавленной соляной кислотой и снова водой. Промытый эфирный слой сушат прокаленным сульфатом натрия и затем отгоняют эфир, а остаток перегоняют в вакууме. После трехкратной перегонки получают вещество, кипящее при 124—125° (3 мм). Выход составил 15,7 г, т. е. 15,5% от теории. 2,6-Диметил-4-третичный бутил-α-метилстирол представляет собой бесцветное вязкое масло со скипидарным запахом; d_4^{20} 0,9489, n_D^{20} 1,5050; найдено *MR* 68,13; вычислено *MR* 68,62. Вещество хорошо растворимо в органических растворителях и не растворимо в воде.

Найдено %: C 88,20; 88,22; H 10,58; 10,61
$C_{15}H_{22}$. Вычислено %: C 89,03; H 10,96

2,6-Диметокси-α-метилстирол. В двухгорлую колбу, снабженную обратным холодильником и капельной воронкой, помещают 1,32 г магниевой стружки и из капельной воронки прибавляют смесь 12 г иодистого метила и 50 мл абсолютного эфира. После растворения магния прибавляют 10 г 2,6-диметоксиацетофенона в 50 мл абсолютн. эфира. 2,6-диметоксиацетофенон приготовлялся из 2,6-диоксиацетофенона (ацетилрезорцина) по способу, описанному ранее [1], и имел т. пл. 69—70°. После того как весь раствор 2,6-диметоксиацетофенона прибавлен, реакционную массу оставляют стоять полчаса, а затем разлагают раствором хлористого аммония. Эфирный слой отделяют в делительной воронке, промывают несколько раз водой, сушат прокаленным сульфатом натрия и эфир отгоняют, а остаток перегоняют под вакуумом. После трехкратной перегонки получен продукт, кипящий при 136—138° (26 мм) или 92—94° (3 мм). Выход 4,7 г, т. е. 47,6% от теории. 2,6-Диметокси-α-метилстирол представляет собой прозрачные кристаллы с ароматическим запахом, плавящиеся при 36—37°; d_4^{20} 1,043.

Найдено %: C 74,30; 74,55; H 8,16; 8,18
$C_{11}H_{14}O_2$. Вычислено %: C 74,13; H 7,92

ВЫВОДЫ

1. Исследована способность к полимеризации 2,6-диметокси-α-метилстирола и 2,6-диметил-4-третичного бутил-α-метилстирола и найдено, что оба эти соединения неспособны полимеризоваться.
2. Предложено объяснение отсутствию способности к полимеризации у 2,6-диметокси-α-метилстирола и 2,6-диметил-4-третичного бутил-α-метилстирола на основе стереохимии, как результат пространственных препятствий, создаваемых метильной группой в α-положении и двумя заместителями в ортоположении.
3. Найдено, что 2,6-диметил-4-третичный бутилацетофенон не способен реагировать с магнийорганическими соединениями и, напротив, легко взаимодействует по способу Шорыгина с натрийорганическими соединениями.
4. Синтезированы 2,6-диметокси-α-метилстирол и 2,6-диметил-4-третичный бутил-α-метилстирол.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
4.IV 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак и Н. Г. Матвеева, Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 54
(1953).
2. В. В. Коршак и Н. Г. Матвеева, ДАН 78, 1145 (1951).
3. В. В. Коршак и Н. Г. Матвеева, Изв. АН СССР, ОХН, № 3 547
(1953).
4. В. В. Коршак и Н. Г. Матвеева, Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 34
(1953).
5. П. П. Шорыгин, Исследование в области металлоорганических соединени
натрия, М., 1910, стр. 6.
6. В. В. Коршак, Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 269 (1949).
7. В. В. Коршак, Химия высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР
М. — Л., 1950, стр. 180.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 4

ХРОНИКА

В КОМИССИИ ПО РАЗРАБОТКЕ НАУЧНОГО НАСЛЕДИЯ И ИЗДАНИЮ ТРУДОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

12 и 13 февраля 1953 г. в Ленинграде происходила научная сессия Комиссии по разработке научного наследия и изданию трудов Д. И. Менделеева совместно с Ленинградским отделением химического общества имени Д. И. Менделеева.

Во вступительном слове академик А. В. Топчиев отметил, что за последние годы издано значительное количество сочинений Д. И. Менделеева и сборников, освещающих разные стороны деятельности великого русского ученого, однако надо признать, что мы все же еще недостаточно выпускаем труды Д. И. Менделеева, мало популяризируем его творчество. Особенно неудовлетворительно обстоит дело с изучением архива Д. И. Менделеева, публикацией документов, которые должны явиться важным дополнением к опубликованным сочинениям Д. И. Менделеева.

Академик А. В. Топчиев указал, что главной задачей исследователей творчества Д. И. Менделеева является в настоящее время разбор его архива, расшифровка и изучение рукописей. Вполне закономерно, что все доклады, зачитываемые на настоящих заседаниях Комиссии, содержат много вновь обнаруженных материалов из архива Д. И. Менделеева.

Теперь, когда все документы, оставшиеся после смерти Д. И. Менделеева, концентрируются в одном месте — в Музее-Архиве Д. И. Менделеева при Ленинградском университете им. А. А. Жданова, работа исследователей творчества Д. И. Менделеева должна значительно облегчиться.

В обширном докладе «Вклад Д. И. Менделеева в науку о нефти» академик А. В. Топчиев ярко и красочно обрисовал научную, организаторскую и инженерную деятельность Менделеева в области нефти. Большое количество привлеченных архивных материалов позволило богаче представить дела и мысли великого русского химика.

Уже после первого ознакомления с нефтяными заводами в Баку в 1863 г. Менделеев дает ряд советов, позволяющих улучшить технику переработки нефти, а главное внимание уже тогда обращает на необходимость строительства нефтепроводов. Вновь выявленные архивные материалы показывают, что в 1863 г. у Менделеева не только рождается идея о необходимости организации нефтеперерабатывающих заводов в центре России, но он сам решается взять на себя техническое руководство заводом, который предполагалось построить вблизи Нижнего Новгорода. Сохранившиеся различные записки, чертежи и тексты договоров с нефтепромышленником В. А. Кокаревым показывают, как детально Д. И. разработал все технологические процессы переработки нефти, внося в них много нового; как много внимания он уделил вопросу перевозки нефти по Волге, предложив свою конструкцию нефтеналивной баржи. Все эти документы характеризуют Д. И. Менделеева как инженера.

Уже с первых шагов своей деятельности в области нефти Менделеев понимал все громадное значение научных исследований. «Без науки и с нефтью будут потемки», — говорил он.

Академик А. В. Топчиев привел обширный архивный материал, показывающий большие научные исследования, выполненные Д. И. Менделеевым, изучившим состав нефтей, их физические и химические свойства. Находящиеся в Архиве Д. И. Менделеева при Ленинградском университете рабочие тетради, записные книжки дают чрезвычайно важный дополнительный материал к опубликованным работам Д. И. по исследованию нефти. Так, Менделеев, пользуясь пикнометром своей конструкции, с большой точностью определил удельные веса различных погонов нефти, а также и коэффициент расширения. Он проводит весьма интересные как с теоретической, так и с практической точки зрения работы по очистке нефтяных продуктов химическими реагентами; он испытывает действие на нефть различных кислот, нашатыря, аммиака, применяет в качестве очистителей отбеливающие глины, уголь, пемзу, битый кирпич. Изучая окисление нефтяных продуктов кислородом воздуха, Д. И. Менделеев показывает, что выделять тяжелые части из нефти можно посредством селективных растворителей.

Академик А. В. Топчиев привел много материалов, показывающих, какую настойчивость и изобретательность проявил Д. И. Менделеев, чтобы добиться более полного

разделения нефти при помощи дробной перегонки. Менделеевым было сконструировано несколько приборов, в которых он смог разделять нефть на двухградусные фракции. Большой интерес представляют продемонстрированные академиком А. В. Топчиевым фотографии графиков из записных книжек Д. И. Менделеева, на которых ординатами служили средние температуры кипения фракций, а абсциссами — их удельные веса. Менделеев установил, что кривая удельных весов нефти характеризуется чередованием минимумов и максимумов, что заставило его предположить наличие в изученных им нефтях по крайней мере двух рядов углеводородов: более легких — предельных и менее легких — непредельных. Академик А. В. Топчиев особо подчеркнул, что эти чрезвычайно важные в химическом отношении выводы получены Дмитрием Ивановичем на основе чисто физических и физико-химических методов исследования. Обладая точными способами характеристики нефти, Д. И. Менделеев смог установить, что химический состав нефти зависит от условий ее залегания.

Менделеев настойчиво требовал от промышленников улучшения методов переработки нефти, применения непрерывной перегонки, использования дефлегматоров. Работая в 1881 г. на Константиновском заводе близ Ярославля, Менделеев в заводских условиях испытывал новые методы перегонки нефти, новые, предложенные им, более усовершенствованные перегонные аппараты. Менделеев интересовался термической переработкой нефти — будущим крекингом.

Много интересных сведений сообщил академик А. В. Топчиев о борьбе Д. И. Менделеева за полное использование всех веществ, содержащихся в нефти. Д. И. Менделеев раньше, чем кто-либо другой, определил величайшую ценность нефти для народного хозяйства и первый в своих работах и публичных выступлениях отстаивал необходимость полной переработки и рационального использования нефти. В начале 80-х годов Менделеев указывал на возможность получения из нефти ароматических углеводородов, органических красителей. Благодаря настойчивости Менделеева в России стали получаться ценные смазочные масла, а керосин (называемый в середине XIX столетия фотонафтилем) добывался в количествах, позволявших не только полностью прекратить ввоз американского, но даже вывозить керосин в другие страны. Много усилий потратил Менделеев на разработку метода получения безопасного осветительного масла, названного им бакуолем. Он принимал деятельное участие в конкурсе на безопасную лампу.

Только в условиях советского строя сбылись мечты Менделеева о нефти. Осуществилось его желание добывать нефть на острове Челекене, на севере России, в районах Поволжья. В настоящее время полностью сбылись пророческие слова Д. И. Менделеева о нефти как сырье для химической переработки.

В заключение академик А. В. Топчиев указал, что богатейшее научное наследие Д. И. Менделеева в области нефтяной науки и промышленности до сих пор не разработано в должной мере. Многочисленные записные книжки, рабочие тетради и отдельные пометки Д. И. Менделеева, хранящиеся в научном архиве при Ленинградском университете имени А. А. Жданова, таят в себе многие идеи, могущие оплодотворить творческую мысль советских исследователей. Тщательное изучение и разработка научного наследия Д. И. Менделеева помогут советским ученым-нефтяникам в их повседневном упорном труде над изучением состава, свойств и методов переработки нефти, направленном на разрешение проблемы рационального использования нефти в соответствии с историческими решениями XIX съезда Коммунистической партии Советского Союза.

К докладу академика А. В. Топчиева Библиотекой Академии наук СССР в дни сессии была развернута выставка «Д. И. Менделеев и нефтяная промышленность России». Вызвавшая большой интерес выставка состояла из шести разделов:

1. Сведения о нефти в русской литературе XVIII века.
2. Нефтяное дело в России до Менделеева.
3. Д. И. Менделеев о нефти.
4. Нефтяное дело в России от Менделеева до Великой Октябрьской социалистической революции.
5. Нефтяное дело в Советском Союзе.
6. Нефтяники-новаторы производства.

Сотрудники Справочно-библиографического Отдела БАН — Л. М. Гаркави, Н. Н. Дейкова и О. П. Каменоградская, организовавшие выставку, сумели показать много мало известных изданий.

Среди экспонированных материалов 1-го раздел следует отметить „Ведомости" № 1 за 1703 г., в которых помещена заметка «Сведения о наличии нефти в Казани», труды М. В. Ломоносова, Ф. П. Соймонова, И. Лепехина и других авторов XVIII в., в сочинениях которых имеются сведения о наличии нефти в России.

Богато был представлен раздел «Нефтяное дело в России от Менделеева до Великой Октябрьской Социалистической Революции». Здесь посетители выставки увидели труды М. И. Коновалова, К. В. Харичкова, В. В. Марковникова, А. А. Летнего, К. Лисенко, А. Курбатова и др.

Нефтяное дело в Советском Союзе было представлено трудами крупнейших советских ученых-академиков: Губкина, Зелинского, Наметкина, Топчиева и др., а также большим количеством работ нефтяников-новаторов производства.

Всего на выставке было представлено 160 книг.

О работах Д. И. Менделеева, предшествовавших открытию периодического закона, сделал доклад проф Б. М. Кедров. Докладчик проанализировал ряд недавно обнаруженных материалов Менделеева, которые показывают, как происходило открытие великого закона природы. Эти материалы можно условно подразделить на три группы: в первую группу входят документы, относящиеся к более ранним годам научного творчества Менделеева (1856—1867 гг.) — после окончания Главного педагогического института и до занятия кафедры химии в Петербургском университете. Сюда относятся работы по изоморфизму, удельным объемам, теории пределов и др.; в них раскрывались те взаимоотношения между элементами, которые позднее (в 1869 г.) выступили в качестве физической и химической функции от атомных весов. Особое значение имеют материалы, свидетельствующие о том, как Менделеев изучал проблему определения атомных весов и распределение элементов по «естественным группам».

Во вторую группу материалов входят записи Менделеева, связанные с лекциями в СПб. университете, с созданием 1-й части «Основ химии» и с планами 2-й части (с конца 1867 до начала 1869 гг.). Эти материалы непосредственно подводили к открытию периодического закона, который был найден при обработке «Основ химии», на что неоднократно указывал и сам Менделеев.

Третью группу материалов составляют документы, относящиеся к дню самого открытия — 17 февраля 1869 г. (ст. стиля). В этот день Менделеев собирался выехать в командировку по заданию Вольного экономического общества, но, очевидно, не выехал в связи с работой над первыми вариантами периодической системы. К этому дню относятся пять документов, три из которых, имеющие дату 17 февраля 1869 г., позволяют определить момент начала открытия и момент его завершения в течение этого дня, а также ход этого открытия по мере все более полного и глубокого раскрытия связей между отдельными элементами и целыми группами их и по мере того, как создаваемой системой охватывалось все большее число элементов, вплоть до того, как, наконец, были охвачены ею все известные в то время 63 элемента.

Вновь найденные материалы позволяют выяснить многие важные детали в истории великого открытия, сделанного Менделеевым, в частности, они подтверждают выдвинутое ранее предположение о том, что при открытии периодического закона элементы располагались Менделеевым не в один общий ряд (по величине атомных весов) с последующей разбивкой на периоды, а по группам так, что одна группа элементов подписывалась под другой в соответствии со значением атомных весов их членов

Б. М. Кедров сообщил, что все материалы, равно как и записи Менделеева, касающиеся его экспериментальных лабораторных работ по химии, проводившихся в 1869—1871 гг., войдут в подготовляемый II том «Научного архива» Д. И. Менделеева, который, как и I том этой серии, посвящается периодическому закону.

Сотрудник Архива Д. И. Менделеева Р. Б. Добротин в докладе «О рукописях Д. И. Менделеева по теории пределов» сообщил интересные сведения о подготовительной работе Д. И. Менделеева над его теорией пределов органических соединений. Из этих, впервые изученных рукописей, относящихся к 1861 г., гораздо яснее, чем из напечатанных статей, можно видеть предпосылки и основные идеи, приведшие Д. И. Менделеева к законченной теории пределов, изложенной в специальных статьях и книге «Органическая химия».

По мнению докладчика, в теории пределов Д. И. Менделеев выражает прогрессивный для того времени взгляд на химические соединения. Д. И. Менделеев, еще не используя схемы распределения валентностей, ясно понимал возможность познания взаимного влияния атомов в молекуле, что полностью отрицалось теорией типов. Одновременно с теорией пределов Д. И. Менделеев выработал понятие о формах соединений. Оба эти понятия (о пределах и о формах) сыграли выдающуюся роль в дальнейшем творчестве Д. И. Менделеева и должны рассматриваться как важные этапы на пути к открытию периодического закона.

Большим опытом в расшифровке рукописей Д. И. Менделеева поделился бывший личный секретать великого русского ученого Алексей Васильевич Скворцов, прочитавший доклад на тему: «Транскрипция рукописей Д. И. Менделеева и их расшифровка». Почерк Д. И. Менделеева отличается многими особенностями и своеобразием написания, что делает его мало доступным для чтения. Так, Д. И., стремясь записать на бумагу опережающие скорость письма мысли, очень часто сокращал слова и объединял вместе несколько слов.

А. В. Скворцов на ряде примеров показал характерные для Д. И. сокращения слов и их соединения в одно. Требуется очень большая практика, чтобы привыкнуть к этим особенностям письма Менделеева. Продемонстрировав большое количество фотографий отдельных страниц из записных книжек и дневников Менделеева, докладчик показал, как им писались отдельные буквы, среди которых особенные трудности при чтении представляют буквы «я», «т», «к». Интересно, что сочетание букв «с» и «т» Менделеев писал как букву «б».

В результате упорного труда А. В. Скворцов расшифровал тридцать две записные книжки, многие рабочие тетради, дневниковые записи, разные заметки, письма и т. д., составляющие в общей сложности около 2000 страниц машинописного текста.

Новые люди, приступающие к глубокому изучению творчества нашего великого химика, должны перенять у А. В. Скворцова его опыт расшифровки рукописей Д. И. Менделеева.

Члены Комиссии посетили Музей-Архив Д. И. Менделеева, где под председательством академика А. В. Топчиева состоялось заседание, посвященное различным организационным и издательским вопросам.

Помещения музея значительно расширились. Комната, в которой долгие годы был кабинет Менделеева, теперь вошла в помещение музея. Здесь будут расположены предметы и книги, которые действительно находились в кабинете Менделеева при его жизни.

Перед работниками музея стоит большая задача создать экспозицию, раскрывающую все стороны деятельности великого русского ученого.

СОДЕРЖАНИЕ

ХРОНИКА

Т-06133 Подписано к печати 12. VIII. 1953 г. Тираж 3750 экз. Заказ 1406
Формат бумаги 70×108¹/₁₆. Бум. л. 5³/₄ Печ. л. 15,75+1 вкл. Уч.-изд. л. 18,5

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., д. 10

ОБЪЯВЛЕНИЕ

Отделение хмических наук Академии наук СССР извещает всех химиков, научных и инженерно-технических работников других специальностей, работающих над химическими проблемами в научно-исследовательских учреждениях, высших учебных заведениях, заводских лабораториях, что в 1953 году в Москве состоится Совещание по химической кинетике и реакционной способности.

На Совещании предполагается обсудить такие важные теоретические вопросы, как связь между качественным понятием реакционноспособности с количественными кинетическими величинами — константой скорости, энергией активации, стерическим фактором; роль свободных радикалов и ионов в химических превращениях; природа влияния среды на течение химических реакций; природа активации молекул в гомогенной и гетерогенной реакциях; основные типы химических превращений (радикально-цепные, ионные, простые молекулярные) и степень их распространенности; пути построения теории химических процессов на основе теории строения молекул и т. п.

Отделение химических наук АН СССР считает также необходимым уделить значительное внимание роли и значению химической кинетики в химической технологии.

В результате совещания должны быть выработаны конкретные программные предложения по координации работ физико-химиков и химиков-органиков по вопросам теории химического процесса, по направлению исследовательской деятельности в области химической кинетики, которые могли бы лечь в основу дальнейшей планомерной разработки этой области химии.

На Совещании предполагается заслушать доклады, охватывающие теоретические проблемы химической кинетики, проблемы химической кинетики в области реакции органической химии и вопросы химизма и химической кинетики каталитических процессов. Наряду с обсуждением докладов предполагаются также выступления, содержащие оригинальный экспериментальный или теоретический материал, имеющий прямое отношение к тематике Совещания. Тезисы, а если возможно и самые тексты выступлений должны быть присланы в Оргкомиссию Совещания.

Адрес Организационной комиссии: Москва, Б. Калужская, 31, Отделение химических наук АН СССР. Тел. В. 2-37-99.

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

1. В «Известиях АН СССР, Отд. хим. наук» печатаются работы членов Отделения и научных сотрудников химических институтов и учреждений, входящих в Отделение. Присылаемые в журнал статьи должны представлять сжатое, четкое изложение полученных автором данных и иметь разрешение института на опубликование.

2. Статья должна начинаться с инициалов и фамилии автора, затем дается название статьи; заканчивается статья выводами.

3. В конце статьи должны быть указаны институт, в котором была выполнена работа, точный адрес и телефон автора.

4. Статьи должны быть отпечатаны на машинке с одной стороны листа через два интервала и иметь поле в 3—5 см с левой стороны.

Страницы рукописи, в том числе и литература, должны быть перенумерованы.

Статьи представляют в редакцию в двух экземплярах. Объем статьи не должен превышать 0,5 печ. листа; 16 стр. на машинке.

5. Все формулы должны быть вписаны четко от руки чернилами, особенно отчетливо должны быть вписаны индексы и показатели степени.

Греческие буквы должны быть подчеркнуты красным карандашом.

6. Во избежание ошибок следует делать ясное различие между прописными и строчными буквами латинского алфавита, для чего заглавные буквы надо подчеркнуть снизу двумя черточками (особенно такие буквы, как: $\underline{\underline{U}}$ и u, $\underline{\underline{S}}$ и s, $\underline{\underline{V}}$ и v, $\underline{\underline{W}}$ и w, $\underline{\underline{K}}$ и k, $\underline{\underline{O}}$ и o, $\underline{\underline{I}}$ и i, $\underline{\underline{C}}$ и c, $\underline{\underline{P}}$ и p).

7. Цитируемая в статье литература должна даваться в общем списке в конце статьи; в тексте ссылки на цитируемую литературу отмечаются порядковой цифрой в квадратных скобках, например [1].

8. Литература должна быть оформлена в следующем порядке:

а) для книг должны быть указаны инициалы и фамилия автора, точное название книги, город, где она издана, номер тома (подчеркнуть) и год издания;

б) для журнала должны быть указаны инициалы и фамилия автора, название журнала, номер тома (подчеркнуть), страницы и год (в скобках).

Нельзя ссылаться на неопубликованные работы.

9. Все рисунки даются отдельно от рукописи и также в двух экземплярах. Подписи к ним даются на отд. листах. На обороте рисунка должны быть указаны фамилия автора, название статьи и номер рисунка. На левой стороне страницы рукописи выносятся номера рисунков, например фиг. 2.

10. На рисунках должны быть даны самые необходимые обозначения; все подробности выносятся в подписи к рисункам.

На абсциссе и ординате графиков должны быть указаны откладываемые величины и их единицы измерения.

11. Редакция посылает автору 1 корректуру. Изменения и дополнения в тексте не допускаются.

Корректура должна быть выслана обратно в редакцию в течение суток с момента ее получения.

12. После опубликования статьи автор получает 20 оттисков своей работы.

Цена 16 руб.

ОТКРЫТА ПОДПИСКА НА РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Реферативный журнал подготовляется Институтом научной информации Академии наук СССР. Журнал будет систематически и исчерпывающе освещать всю мировую научную литературу, публикуемую по соответствующему разделу естественных наук и техники. В журнале будет реферироваться научная литература, вышедшая в свет после 1 января 1953 года.

Открывается подписка на 1953 г. на следующие серии Реферативного журнала

	Объем номера в печатных листах	Цена номера
1. **Математика** — ежемесячный выпуск	7,5	7 р. 60 к.
2. **Механика** — ежемесячный выпуск	7,5	7 р. 60 к.
3. **Астрономия** — ежемесячный выпуск	7,5	7 р. 60 к.
4. **Химия** — двухнедельный выпуск	20	15 р.

В 1953 году выйдет **по 3 номера** серий **Математики, Механики и Астрономии и 6 номеров** серии Химии. Рассылка первых номеров предполагается в октябре 1953 года.

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ ПО МАТЕМАТИКЕ будет освещать все разделы математики, вопросы вычислительной техники и математических машин.

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ ПО МЕХАНИКЕ будет освещать разделы общей механики, включая теорию колебаний, устойчивость, регулирование и общую теорию машин; разделы гидромеханики, включая газовую динамику и аэродинамику; разделы упругости и пластичности; вопросы фильтрации жидкостей и газов в пористой среде.

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ ПО АСТРОНОМИИ будет освещать все разделы астрономии, а также вопросы геодезии, аэрофотосъемки и картографии.

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ ПО ХИМИИ будет освещать все разделы химии, химическую технологию и вопросы химической промышленности.

Во всех сериях реферативного журнала будут помещаться рефераты на все оригинальные научные работы и аннотации или библиографические описания книг и статей обзорного и компилятивного характера. Годовые комплекты реферативных журналов будут содержать различные указатели, облегчающие пользование этими журналами. Указатели за 1953 и 1954 годы будут объединены.

Подписная цена на IV квартал 1953 года

Реферативный журнал — Математика за 3 номера — **22 р. 80 к.**

Реферативный журнал — Механика за 3 номера — **22 р. 80 к.**

Реферативный журнал — Астрономия за 3 номера — **22 р. 80 к.**

Реферативный журнал — Химия за 6 номеров — **90 руб.**

Подписка принимается городскими и районными отделами «Союзпечати», отделениями и агентствами связи, а также в магазинах конторы «Академкнига»: Москва, ул. Горького, 6; Пушкинская ул., 23; Ленинград, Литейный пр., 53-а; Свердловск, ул. Белинского, 71-в; Киев, ул. Ленина, 42; Харьков, Горяиновский пер., д. 4/6; Алма-Ата, ул. Фурманова, 129; Ташкент, ул. К. Маркса, 29.